



**CLAUDIA WILLAMOWSKI**

**VERTEILUNGSMUSTER  
VON SPURENMETALLEN**

**IM GLAZIALEN NORDATLANTIK  
REKONSTRUKTION DER NÄHRSTOFFBILANZ  
ANHAND VON CADMIUMKONZENTRATIONEN  
IN KALKSCHALIGEN FORAMINIFEREN**

**GEOMAR**  
Forschungszentrum  
für marine Geowissenschaften  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

**KIEL 1999**  
**GEOMAR REPORT 79**

**GEOMAR**  
Research Center  
for Marine Geosciences  
Christian Albrechts University  
in Kiel

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
zum Druck genehmigt am 15.7.1998

Redaktion der Serie: Gerhard Haass

Managing Editor: Gerhard Haass

GEOMAR REPORT  
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR REPORT  
ISSN 0936 - 5788

**GEOMAR**  
Forschungszentrum  
für marine Geowissenschaften  
Wischhofstr. 1-3  
D - 24148 Kiel  
Tel. (0431) 600-2555, 600-2505

**GEOMAR**  
Research Center  
for Marine Geosciences  
Wischhofstr. 1-3  
D - 24148 Kiel  
Tel. (49) 431 / 600-2555, 600-2505

# INHALT

## **Abstract/Zusammenfassung**

## **Abbildungen und Tabellen**

**i-ix**

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1.	ARBEITSGEBIET NORDATLANTIK .....	1
1.2.	CADMIUM ALS CHEMISCHER TRACER UND PALÄO- OZEANOGRAPHISCHER PROXY .....	3
1.3.	Cd UND $\delta^{13}\text{C}$ : ZUSAMMENHANG IM BIOGEOCHEMISCHEN KREISLAUF .....	5
<b>2.</b>	<b>METHODEN .....</b>	<b>9</b>
2.1.	SEDIMENTPROBEN .....	9
2.1.1.	Probenauswahl .....	9
2.1.2.	Stratigraphie .....	10
2.1.3.	Analytik .....	10
2.1.4.	Probenaufbereitung .....	11
2.1.5.	Spurenmessanalyse und 'Qualitätstest' .....	13
2.1.6.	Methodenentwicklung AAS .....	14
2.1.7.	Cd- und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale im Calcit benthischer Foraminiferen und Paläophosphatgehalte im Meerwasser .....	14
2.1.7.1.	Berechnung von Cadmiumkonzentrationen im Meerwasser ( $\text{Cd}_w$ ) aus den Cd/Ca-Verhältnissen benthischer Foraminiferen: Ableitungen von Paläo-Phosphatgehalten im Meerwasser .....	14
2.1.7.2.	Ableitung von Paläo-Phosphatgehalten im Meerwasser aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten benthischer Foraminiferen .....	16
2.1.7.3.	Koppelung von Cd/Ca und $\delta^{13}\text{C}$ an den marinen Nährstoffkreislauf .....	17
2.1.7.4.	Foraminiferen als Paläosignalträger .....	18
2.2.	Cd-ANALYSE AN WASSERPROBEN VOM WESTIBERISCHEN KONTINENTALHANG .....	20
2.2.1.	Stationen und Probenauswahl .....	20
2.2.2.	Aufarbeitung und Analyse .....	21
2.2.3.	Berechnung eines Verteilungskoeffizienten zwischen den Cd/Ca-Werten in Foraminiferen und dem umgebenden Meerwasser .....	22
2.2.4.	Cadmium:Phosphat-Korrelation der Wasserproben .....	23
<b>3.</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>25</b>
3.1.	Cd/Ca IN FORAMINIFERENPROBEN .....	25
3.1.1.	Cd/Ca- und $\delta^{13}\text{C}$ -Profile entlang von Sedimentkernen .....	28
3.1.2.	Messungen an unterschiedlichen Foraminiferenarten .....	35
3.2.	SPURENMETALLMESSUNGEN AN WASSERPROBEN .....	37
3.3.	BERECHNUNG DES VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN $D_d$ ANHAND VON PHOSPHAT- UND $\text{Cd}_w$ -WERTEN .....	38

<b>4.</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>43</b>
4.1.	SPURENANALYTIK IN DER PALÄO-OZEANOLOGIE: ENTWICKLUNG UND GRENZEN .....	43
4.2.	METHODISCHE GRENZEN .....	44
4.2.1.	Nährstoffgehalte im Ozean: Korrelation von Phosphat mit Cd und $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ in der Wassersäule .....	44
4.2.1.1.	Globaler Trend und regionale Effekte auf das marine Cadmium:Phosphat-Verhältnis .....	47
4.2.1.2.	Globaler Trend und regionale Effekte auf das marine $\delta^{13}\text{C}$ :Phosphat-Verhältnis .....	50
4.2.2.	Paläonährstoffgehalte im Ozean: Rekonstruktion aus $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signalen benthischer Foraminiferen .....	54
4.2.3.	Tracer- und Proxydaten - Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signalen aus Sedimentoberflächenproben mit gemessenen und extrapolierten Phosphatwerten .....	58
4.3.	PALÄO-OZEANOGRAPHISCHE DISKUSSION: ZIRKULATIONSWECHSEL ZWISCHEN GLAZIAL UND INTERGLAZIAL - WASSERMASSENEFFEKTE .....	60
4.3.1.	Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ - und $\text{Cd}_w$ -Werten benthischer Foraminiferen .....	60
4.3.1.1.	Korrelation und Diskrepanz von $\delta^{13}\text{C}$ und $\text{Cd}_w$ : Wassermasseneffekte und wassermassenspezifische Abweichungen .....	61
4.3.2.	$\text{Cd}_w$ : $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ - Ableitung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ als konservativem Tracer .....	64
4.3.2.1.	$\text{Cd}_w$ : $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ - Hinweise auf Wassermassen und Zirkulationsmuster im Glazial und während Schmelzwasserereignissen .....	66
4.3.3.	Nordatlantik, Iberischer und Marokkanischer Kontinentalhang: Strömungsmuster im Holozän, im Glazial und während Schmelzwasserereignissen .....	71
<b>5.</b>	<b>SCHLUßFOLGERUNG .....</b>	<b>75</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>77</b>
	<b>DANK .....</b>	<b>85</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>I-XXI</b>



**ABSTRACT**

Benthic Cd/Ca and  $\delta^{13}\text{C}$ -records along sediment cores from the northern North Atlantic and the Portuguese and Moroccan continental margins are used to trace water mass distribution patterns during the last glacial with special emphasis on glacial meltwater events ('Heinrich' events). Along the western Iberian continental margin and in the Gulf of Cadiz, water column profiles of cadmium, calcium and phosphate are combined to retrieve a regional Cd:P-correlation which represents tracer patterns in Mediterranean Outflow Water (MOW). Benthic Cd/Ca-ratios of surface-sediment samples are used to determine modern distribution coefficients  $((\text{Cd}/\text{Ca})_{\text{foraminifera}}/(\text{Cd}/\text{Ca})_{\text{sea water}})$  which, in turn, are used to infer water column paleo-cadmium ( $\text{Cd}_w$ ) concentrations from Cd/Ca-ratios of glacial-time benthic foraminifera.

Cadmium and  $\delta^{13}\text{C}$  values of intermediate-water sediment cores from different areas in the northern North Atlantic are compared. Data from the upper Portuguese and upper Moroccan continental margins document a strong MOW influence today. Modern benthic  $\text{Cd}_w$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of the deeper Portuguese continental margin trace North Atlantic Deep Water (NADW), similar to benthic data from the northern North Atlantic. Glacial benthic Cd/Ca and  $\delta^{13}\text{C}$  values from the upper Portuguese margin document an increased advection of glacial intermediate water (Glacial North Atlantic Intermediate Water, GNAIW; Duplessy et al., 1988), or Upper North Atlantic Deep Water (UNADW; Sarnthein et al., 1994). Data from the lower continental slope indicate an increased advection of Antarctic Bottom Water (AABW). At the upper Moroccan margin, glacial data are consistent with an advection of a mixture of AAIW and GNAIW/UNADW.

The regional data distribution further indicates that the northern North Atlantic between 1500 and 3000 m water depth was as well ventilated during the last glacial as today, whereas data from sediment cores from 1 to 2 km water depth imply a better glacial ventilation. Strongly reduced convection during glacial meltwater events is documented in extremely depleted benthic  $\delta^{13}\text{C}$  and enhanced Cd/Ca values at the Portuguese and Moroccan continental margins as well as in the northern North Atlantic below 2000 m water depth. At the upper Portuguese continental margin, trace metal enrichments during these events is highest. Thus, the data indicate the presence of a water mass distinctly different from glacial and modern water masses. However, the extreme enrichment of cadmium concentrations to some extent may be caused by an overprint from the sediment fraction that was released from melting icebergs and remineralized in the water column.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Dissertation wird anhand von Cd/Ca- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten benthischer Foraminiferen aus Sedimentkernen des nördlichen Nordatlantiks sowie vom portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang die Wassermassenverteilung im letzten Glazial und während glazialer Schmelzwasserschübe ('Heinrich' Ereignisse) rekonstruiert. Cadmium-, Calcium- und Phosphatprofile aus der Wassersäule im Golf von Cadiz und vor der Westiberischen Halbinsel werden dazu verwendet, eine regionale Cd:P-Korrelation zu erstellen, die den Einfluß nährstoffarmer Wassermassen des Mittelmeerausstromwassers (Mediterranean Outflow Water, MOW) besser dokumentiert als eine global gemittelte Korrelation. Mit den an benthischen Foraminiferen aus Oberflächensedimenten gemittelten Cd/Ca-Verhältnissen werden schließlich rezente Verteilungskoeffizienten  $((\text{Cd/Ca})_{\text{Foraminiferen}} : (\text{Cd/Ca})_{\text{Meerwasser}})$  bestimmt und anschließend zur Berechnung von Paläo-Cadmiumgehalten aus dem Cd/Ca-Verhältnis fossiler benthischer Foraminiferen herangezogen.

Der Vergleich von Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten verschiedener Kerne aus dem Zwischenwasserstockwerk des nördlichen Nordatlantiks, vom oberen und unteren portugiesischen Kontinentalhang sowie vom oberen marokkanischen Kontinentalhang zeigt einen heute verstärkten Einfluß von MOW am oberen portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang. Die holozänen benthischen  $\text{Cd}_w$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Signale vom unteren portugiesischen Kontinentalhang sind hingegen ebenso von Nordatlantischem Tiefenwasser (North Atlantic Deep Water, NADW) geprägt wie die holozänen Werte benthischer Foraminiferen aus dem nördlichen Nordatlantik. Das glaziale benthische Cd/Ca- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal am oberen portugiesischen Kontinentalhang dokumentiert einen verstärkten Zustrom von glazialen Zwischenwasser (Glacial North Atlantic Intermediate Water, GNAIW; Duplessy et al., 1988) bzw. oberem Nordatlantischem Tiefenwasser (Upper NADW, UNADW; Sarnthein et al., 1994). Am unteren Kontinentalhang ist ein verstärkter Zustrom von Antarktischem Bodenwasser (Antarctic Bottom Water, AABW) angezeigt. Am marokkanischen Kontinentalhang zeigt die glaziale Zwischenwassermasse ein Mischsignal aus AAIW und GNAIW bzw. UNADW.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß der nördliche Nordatlantik unterhalb 2000 m im Glazial ähnlich durchlüftet war wie heute, während die aus 1-2 km Wassertiefe stammenden Kerne eine erheblich bessere glaziale Ventilation anzeigen. Eine zum Teil stark verminderte Konvektion während der glazialen Schmelzwasserereignisse dokumentiert sich im benthischen  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signal am portugiesischen und marokkanischen Kontinen-

talhang sowie im nördlichen Nordatlantik unterhalb von 2000 m Wassertiefe. Am oberen portugiesischen Kontinentalhang zeichnen sich diese Ereignisse durch besonders hohe Spurenmetallgehalte aus, die die holozänen Werte weit überschreiten und eine sich von den holozänen und glazialen Wassermassen abhebende neue Wassermasse implizieren würden. Allerdings könnten die hohen Cadmiumwerte der benthischen Foraminiferen auch durch aus dem Schmelzwasser stammende, herabsinkende cadmiumangereicherte Partikel verursacht worden sein.

## ABBILDUNGEN

### Abbildung 1-1 (S. 2)

Sedimentstationen (Punkte) und Wasserstationen (Dreiecke) im offenen Nordatlantik und vor Portugal. Bei den Wasserstationen kennzeichnet das Suffix '-1' die CTD-Station, '-2' die GoFlo-Station. Der IRD-Gürtel bezeichnet ein Gebiet mit massiver Ablagerung von eistransportiertem Material.

### Abbildung 1-2 (S. 4)

Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Kreislauf im Ozean: Angedeutet ist der mit einer Isotopenfraktionierung einhergehende Austausch von  $\text{CO}_2$  zwischen Ozean und Atmosphäre, sowie der biogeochemische Kreislauf organischen Materials, das bei der Photosynthese an der Oberfläche Cadmium, Phosphat und bevorzugt  $^{12}\text{C}$  aufnimmt und nach mehrmaligem Durchlaufen der durchmischten Zone in die tiefere Wassersäule exportiert wird. Das organische Material wird in der Wassersäule und an der Sedimentoberfläche teilweise remineralisiert, wobei Cadmium, Phosphat und vor allem  $^{12}\text{C}$  freigesetzt werden. Cadmium und  $\delta^{13}\text{C}$  werden von Foraminiferen bei der Calcifizierung aufgenommen und fossilisiert. Remineralisierte Stoffe werden in Auftriebsgebieten der durchmischten Zone wieder zugeführt. (Alter bis 45 ka in  $^{14}\text{C}$ -ka)

### Abbildung 1-3 (S. 6)

Globaler Zusammenhang von Cd und Phosphat (P) im Ozean nach Boyle (1994).

### Abbildung 2-1 (S. 12)

Schematischer Gang der Probenreinigung und Spurenmetallanalyse an Foraminiferencalcit.

### Abbildung 2-2 (S. 16)

Paläophosphatgehalte der Kerne SO75-26KL und M16004, berechnet aus den Cd/Ca-Verhältnissen benthischer Foraminiferen. Zur Berechnung wurde auf die globale Cd:P-Korrelation und die globalen Verteilungskoeffizienten zurückgegriffen.

### Abbildung 2-3 (S. 17)

Zusammenhang zwischen  $\delta^{13}\text{C}$ , Phosphat und  $\text{Cd}_w$  über Photosynthese und Remineralisierung.  $S_{(\text{Cd:P})}$  bezeichnet das globale Cadmium:Phosphat-Verhältnis nach Boyle (1994) (siehe Abbildung 1-3). Der Wert der Faktoren ( $S_{(\text{Cd:P})}$  und  $S_{(^{13}\text{C:P})}$ ) wird über die Biofraktionierung von Cd und  $^{13}\text{C}$  an organischem Material vorgegeben. Die Konstanten a, b und c drücken die Diskrepanz des realen Systems zum hypothetischen nährstofffreien Zustand aus.

### Abbildung 2-4 (S. 19)

Streuung der Cd/Ca- (a) und  $\delta^{13}\text{C}$ - (b) Werte verschiedener benthischer Foraminiferenarten zu den Werten von *C. wuellerstorfi* um die 1:1-Korrelation. In (a) bezeichnen die offenen Symbole Cd/Ca-Werte aus dieser Arbeit, Datenpunkte mit ausgefüllten Symbolen bezeichnen Cd/Ca-Werte aus Boyle (1992). In (b) kennzeichnen Kreuze und Datenpunkte mit offenen Symbolen  $\delta^{13}\text{C}$ -Meßwerte verschiedener Foraminiferenarten gegen Bodenwasser  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  aus McCorkle et al. (1990), Datenpunkte mit ausgefüllten Symbolen kennzeichnen Meßwerte aus Zahn et al. (1986).

Abbildung 2-5 (S. 24)

Profil der an den während M39/1 genommenen Wasserproben gemessenen Cadmium- (a) und Phosphatkonzentrationen (b). Anhand dieser Meßwerte wurde eine Cd:P-Korrelation ermittelt und die gemessenen Cadmiumkonzentrationen (a) in Phosphatgehalte (Pest,  $f(\text{Cd})$ ) umgerechnet (c). In (d) sind die anhand der globalen Korrelation von Boyle (1994) aus (a) berechneten Phosphatgehalte aufgetragen (PB,  $f(\text{Cd})$ ). Die Differenz der so berechneten Phosphatgehalte (c) und (d) von der gemessenen Phosphatkonzentration (b) (Pest,  $f(\text{Cd})$ -P, bzw. PB,  $f(\text{Cd})$ -P) ist in (e) dargestellt.

Abbildung 2-6 (S. 30)

(a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern SO75-26KL. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1, H2, H3 und H4, von denen bis auf H3 alle durch Auftreten von eistransportiertem Material (IRD) im Sediment dokumentiert sind (d). (Alter bis 45 ka in  $^{14}\text{C}$ -ka)

Abbildung 3-2 (S. 31)

(a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern M16004. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1, H2 und H4. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter bis 45 ka in  $^{14}\text{C}$ -ka)

Abbildung 3-3 (S. 32)

(a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern MD95-2039. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1 und H2. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter in  $^{14}\text{C}$ -ka)

Abbildung 3-4 (S. 33)

(a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern M23414. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1, H2, H3 und H4. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter in  $^{14}\text{C}$ -ka)

Abbildung 3-5 (S. 34)

(a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern SO82-05. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter in  $^{14}\text{C}$ -ka)

Abbildung 3-6 (S. 36)

(a) Darstellung der Parallelmessungen an unterschiedlichen Foraminiferenarten (*C. wuellerstorfi*, *C. pseudoungerianus*, *B. striata mexicana* und *Uvigerina* spp.) über *C. kullenbergi*. (b) Darstellung wie (a) mit zusätzlich als offene Symbolen eingetragenen Literaturwerten von Boyle (1992). In beiden Abbildungen sind die 1:1-Korrelation (Gerade a) und die aus den Meßpunkten resultierenden Korrelationsgeraden (Geraden b und c) eingezeichnet.

Abbildung 3-7 (S. 38)

Verteilung von Cd, Fe (a), Zn und Cu (b) in Abhängigkeit vom Salzgehalt. Offene Symbole kennzeichnen unfiltrierte Proben, ausgefüllte Symbole die filtrierten. Die großen ausgefüllten Dreiecke kennzeichnen Meßwerte von nicht gefilterten CTD-Proben. Die Zuordnung von MOW, NADW und NACW wurde in Anlehnung an Ingmanson und Wallace (1979) anhand der CTD-Profile der Wasserstationen getroffen.

Abbildung 3-8 (S. 42)

Aufgetragen sind die auf unterschiedliche Weise berechneten Verteilungskoeffizienten über die gemessenen Werte  $D_{d(gem)}$  (siehe Tabelle 3-7). Die empirischen Verteilungskoeffizienten,  $D_{d(emp)}$  nach Boyle (1992) sind durch ausgefüllte schwarze Kreise gekennzeichnet.  $D_{d(ger)}$  ( $P_{gem}$ ) entspricht den Werten der aus gemessenen Phosphatwerten über die Cd:P-Korrelation berechneten Verteilungskoeffizienten.  $D_{d(ger)}(P_{ber})$  wurde auch über die Cd:P-Korrelation berechnet, allerdings anhand von interpolierten LEVITUS-Werten.

Eingetragen sind Verteilungskoeffizienten von Oberflächensedimentproben ähnlicher Wassertiefe wie die Sedimentkerne SO75-26KL und MD95-2039, sowie Verteilungskoeffizienten für die holozänen Bereiche dieser Kerne. Der erwartete empirische Verteilungskoeffizient der hellgrau hinterlegten flacheren Proben liegt bei 1,3, der der dunkelgrau hinterlegten tieferen Proben beträgt 2,9.

Abbildung 4-1 (S. 45)

Abnahme der Cadmium- und Phosphatgehalte im Oberflächenwasser der Funka Bucht, Japan nach Abe und Matsunaga (1988). Die Bucht ist im Februar in Kontakt mit dem offenen Ozean, während des Beobachtungszeitraumes ist sie isoliert und die Nährstoff- und Cadmiumkonzentration wird vordringlich durch Phytoplankton gesteuert.

Abbildung 4-2 (S. 47)

Veränderung der chemischen Signatur einer Wassermasse durch Remineralisierung ('Alterung') und Zumischung anderer Wassermassen.

Abbildung 4-3 (S. 49)

Cd:P-Diagramm der im Rahmen dieser Dissertation bearbeiteten Wasserproben aus dem Golf von Cadiz (Dreiecke) und vom portugiesischen Kontinentalhang (Kreise) (M39/1). Eingezeichnet ist die von Boyle (1988) ermittelte Cd:P-Korrelation mit der Steigung  $2,1 \cdot 10^{-4}$  [pmol/ $\mu$ mol] (gestrichelte Linie a). Die sich aus den eingetragenen Werten ergebende Korrelation mit der Steigung  $1,3 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol ist durch die durchgezogene Linie b gekennzeichnet. Die aus NACW (aus Wassertiefen < 1150 m) stammenden Proben korrelieren mit einer Steigung von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol (gepunktete Linie c). NADW, NACW und MOW sind durch Schattierungen in verschiedenen Graustufen gekennzeichnet, die Einteilung erfolgte anhand des Salzgehaltes (siehe Abbildung 3-7). Gruppiert sind Proben aus Wassertiefen < 1150 m, solche aus Tiefen zwischen 1150 m und 3000 m und tiefere Probe, entsprechend der Tiefenbereiche, für die unterschiedliche empirische Verteilungskoeffizienten  $D_d$  ermittelt wurden (Boyle, 1992).

Abbildung 4-4 (S. 50)

$\delta^{13}\text{C}:\text{P}$ -Diagramm von Wasserproben aus dem Golf von Cadiz und dem oberen portugiesischen Kontinentalhang. Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen Proben aus dem Oberflächenwasser, alle Proben ab 200 m Wassertiefe sind mit offenen Symbolen eingetragen. Die durch die Proben festgelegte Korrelation (durchgezogene Linie a) weicht sowohl von der über den Zusammenhang von AOU,  $\delta^{13}\text{C}$  und Phosphat von Kroopnick (1985) ermittelten globalen Korrelation (gestrichelte Linie b) ab, als auch von der von Zahn und Keir (1994) ermittelten Korrelation für den Nordatlantik (gepunktete Linie c). Die Werte streuen vorwiegend in dem von Zahn und Keir (1994) angegebenen Fehlerbereich (Rechteck).

Abbildung 4-5 (S. 51)

Abweichung der aus den Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Konzentrationen von Wasserproben (Meteor-Forschungsreise M39/1) ermittelten Phosphatgehalten vom tatsächlichen Phosphatgehalt ( $\Delta\text{P}$ ). ( $\Delta\text{P}_b$ ) bezeichnet die Differenz der anhand der globalen Cd:P-Korrelation nach Boyle (1988) ermittelten Phosphatwerte, ( $\Delta\text{P}_e$ ) die Differenz der anhand der erarbeiteten Cd:P-Korrelation ermittelten Phosphatwerte und ( $\Delta\text{P}_c$ ) die Differenz der anhand der  $\delta^{13}\text{C}:\text{P}$ -Korrelation für den Nordatlantik nach Zahn und Keir (1994) ermittelten Phosphatwerte zu den während M39/1 gemessenen Konzentrationen.

Abbildung 4-6 (S. 52)

Phosphat- und  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Profil aus der Wassersäule an Station M39035.

Abbildung 4-7 (S. 53)

Globaler Zusammenhang von  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ , AOU ('apparent oxygen utilization') und Phosphat nach Kroopnick (1985). Die Gerade zeigt die Korrelation aller Proben mit einer potentiellen Dichte  $> 27,7$ . Das graue Feld umfaßt den  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ - und Phosphatbereich der im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeiteten Proben.

Abbildung 4-8 (S. 55)

An Wasserproben (M39/1) gemessene Cd/Ca-Verhältnisse aus dem Atlantik (Kreise) und dem Golf von Cadiz (Dreiecke). Offene Symbole bezeichnen die unter Verwendung des globalen Ca-Mittelwertes von 0,01 mol/l berechneten Cd/Ca-Verhältnisse, ausgefüllte Symbole die unter Berücksichtigung der gemessenen Ca-Konzentration berechneten Verhältnisse. Die Wassermassen des NADW, NACW und MOW sind durch verschiedene Graustufen hinterlegt. Weiterhin sind durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten charakterisierte Tiefenbereiche ( $< 1150$  m,  $1150 - 3000$  m,  $> 3000$  m) (Boyle, 1994) gekennzeichnet.

Abbildung 4-9 (S. 56)

Globale  $\text{Cd}_w:\text{P}$ -Beziehung nach Boyle (1994) (graue Symbole). Zusätzlich sind die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Daten eingetragen (schwarze Symbole). Offene Symbole bezeichnen Werte von unfiltrierten Wasserproben, ausgefüllte Symbole Werte von filtrierten Wasserproben. Proben aus GoFlo-Wasserschöpf-fern sind durch Rauten gekennzeichnet, Proben aus CTD-Niskinflaschen durch Quadrate.

Abbildung 4-10 (S. 59)

(a) Salzgehalts- (S) und Phosphatprofil aus der Wassersäule des portugiesischen Kontinentalhanges. Eingetragen sind neben den gemittelten Werten von M39 ( $P_g$ ) die anhand von Cadmiummessungen über die globale Korrelation (Boyle, 1988) und über die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeitete Korrelation ermittelten Phosphatgehalte ( $P_b$  und  $P_e$ ), sowie die anhand von interpolierten LEVITUS-Daten abgeschätzten Phosphatkonzentrationen ( $P_l$ ).

Anhand von Foraminiferengehäusen der Art *Uvigerina* spp. (b) und *Cibicidoides* spp. (c) über die angegebenen Korrelationen und Verteilungskoeffizienten abgeschätzten Phosphatgehalte entlang eines Tiefenprofils am portugiesischen Kontinentalhang.

Abbildung 4-11 (S. 62)

Schematisierte Darstellung der  $Cd_w$ - und  $\delta^{13}C$ -Verhältnisse sowie der glazialen und holozänen Wassermasseneinflüsse für (a) den Südatlantik in Wassertiefen von 3200 und 4200 m, (b) den portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang in Wassertiefen von 1100 m, 1500 m und 3400 m und (c) den nördlichen Nordatlantik in Wassertiefen von 1100 - 2200 m. Die Darstellung beruht auf gemittelten Proxydaten benthischer Foraminiferen der Kerne RC13-228 (22°20'S, 11°12'E, 3204 m), RC13-229 (25°30'S, 11°20'E, 4191 m), (Boyle und Rosenthal, 1996) (a), SO75-26KL, M16004 und MD95-2039 und BOFS 14K und 17K (Bertram et al., 1995), SO82-05 und M23414. Die  $Cd$ -Werte südatlantischer Quellwassermassen implizieren einen gleichbleibenden glazial-holozänen Nährstoffgehalt, die  $\delta^{13}C$ -Werte einen heute geringeren Nährstoffgehalt als im letzten Glazial ('Südatlantik-Artefakt').

Abbildung 4-12 (S. 64)

(a) Ableitung von  $\delta^{13}C_{as}$ -Werten: offene Symbole bezeichnen holozäne  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisse, ausgefüllte glaziale Verhältnisse. Q bezeichnet das 'Quellsignal' einer Wassermasse, die heute die Lokationen der Gebiete A und B beeinflusst, und deren  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnis mit fortschreitender Entfernung vom Quellgebiet durch Remineralisierung entlang der Biofraktionierungslinie (in Pfeilrichtung) zu schlechter ventilierten Werten verschoben wird. Q' bezeichnet das 'glaziale Quellsignal', der Pfeil charakterisiert durch Länge und Richtung die glazial-holozäne  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verschiebung dieses 'Quellsignales'. Die Lokation A erfährt dieselbe Verschiebung, Lokation B hingegen befindet sich im Glazial im Einflußgebiet einer Wassermasse mit abweichendem 'Quellsignal'. Der  $\delta^{13}C_{as}$ -Wert der jeweiligen Wassermasse folgt aus der Extrapolation der  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisse entlang der Biofraktionierungslinie (entgegen der Pfeilrichtung) auf ein cadmiumfreies  $^{13}C_{\Sigma CO_2}$ . Zusätzlich ist die Übersetzung des so ermittelten  $\delta^{13}C_{as}$ -Wertes in ein Temperatursignal  $T_Q$  angedeutet.

(b) Heutige (offene Symbole) und glaziale (ausgefüllte Symbole) 'Quellsignale' charakteristischer Wassermassen aus dem nördlichen Nordatlantik (NA) und antarktischen Boden- und Zwischenwasser (AABW, AAIW) nach Boyle (1992) und Lynch-Stieglitz et al. (1996). Eingetragen sind weiterhin die Biofraktionierungslinien für nährstoffreiche und -arme Wassermassen, die in (a) erklärten glazial-holozänen Verschiebungen der  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Signale und die entsprechenden  $\delta^{13}C_{as}$ -Werte.



Abbildung 4-13 (S. 68)

(a)  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Diagramm für die bearbeiteten Kerne aus dem nördlichen Nordatlantik, vom portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang sowie der Kerne BOFS 14K und 17K. Zusätzlich sind die Biofraktionierungslinien eingezeichnet sowie die Signale charakteristischer Wassermassen (siehe Abbildung 4-2b). Offene Symbole kennzeichnen holozäne Verhältnisse, ausgefüllte glaziale. Die holozänen  $Cd_w$ -Werte entsprechen den im Rahmen der vorliegenden Dissertation erhobenen Meßwerten von Wasserproben (M39035 und M39065 stellvertretend für die Positionen SO75-26KL, MD95-2039 und M16004). Für die Positionen der Kerne SO82-05, BOFS 14K, BOFS 17K und M23414 wurden den Wassertiefen entsprechende Werte aus Danielsson et al. (1985) verwendet. Anhand dieser holozänen  $Cd_w$ -Werte und dem holozänen benthischen  $Cd/Ca$ -Verhältnis wurde sodann ein Verteilungskoeffizient  $D_d$  und aus den glazialen  $Cd/Ca$ -Verhältnissen benthischer Foraminiferen die glazialen  $Cd_w$ -Werte ermittelt.

(b) Rekonstruktion der glazial-holozänen  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verschiebungen aus (a) über den Einfluß charakteristischer Wassermassen (siehe Abbildung 4-12b) für die Kerne M23414, MD95-2039, SO75-26KL und M16004. Länge und Richtung der Pfeile sind festgelegt durch die an den Positionen der Kerne dominierenden glazial-holozänen Verschiebungen der charakteristischen Wassermassen.

Abbildung 4-14 (S. 69)

$Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Diagramm der den Schmelzwasserschüben entsprechenden Signale der Kerne SO75-26KL (Kreise), MD95-2039 (Dreiecke), M16004 (Quadrat) und M23414 (gekipptes V). Zusätzlich sind die glazialen Signale dieser Kerne (schwarz ausgefüllte Symbole) eingetragen, sowie die glazialen Signale der 1-2 km und 3-4 km tiefen Wassermassen aus dem nördlichen Nordatlantik (siehe Abbildung AD12b) und die glazialen  $^{13}C_{as}$ -Signale von AABW. Die Biofraktionierungslinien sind durch feine Linien angedeutet.

Abbildung 4-15 (S. 72)

(a) Geographische Lage der betrachteten Kerne V28-14 (1855 m; Boyle, 1992), BOFS 14K und BOFS 17K (1756 m und 1150 m; Bertram et al., 1995) und SO82-05 (1416 m), M23414 (2196 m), MD95-2039 (3381 m), SO75-26KL (1099 m) und M16004 (1512 m;  $Cd/Ca$  diese Arbeit, Isotope siehe Tabellen (2-1) und (2-2)). Kerne aus Wassertiefen  $> 2020$  m sind durch offene Kreise gekennzeichnet.

Die Rekonstruktion des Strömungsfeldes im heutigen (b), glazialen (c) und von Schmelzwasserschüben beeinflussten (d) Nordatlantik erfolgte in Anlehnung an Seidov et al. (1996) für Wassertiefen von 2020 m. Die Abbildung gibt einen schematischen Überblick über den Wechsel zwischen den von Seidov (1996) postulierten verschiedenen Strömungsmechanismen. Den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation entsprechend sind (breite graue Pfeile) ergänzende Strömungen eingezeichnet, die sich aus dem 2020 m-Horizont herausheben. In den Abbildungen (b) und (c) sind anstelle der Kernbezeichnungen die gemittelten holozänen (a) und glazialen (b)  $\delta^{13}C:Cd_w$ -Verhältnisse eingetragen. In (d) wurden die dem Schmelzwasserereignis H1 entsprechenden Werte für die Kerne M23414, MD95-2039, SO75-26KL und M16004 eingetragen.

## TABELLEN

### Tabelle 2-1 (S. 9)

Geographische Lage und Wassertiefe der Sedimentkernpositionen sowie Quelle der Isotopen- und Cd/Ca-Daten.

### Tabelle 2-2 (S. 10)

Datenquelle zur stratigraphischen Einordnung der Sedimentkerne.

### Tabelle 2-3 (S. 14)

Empirischer Verteilungskoeffizient  $D_d$  nach Boyle (1992).

### Tabelle 2-4 (S. 21)

Geographische Lage und Wassertiefe der bearbeiteten Wasserproben.

### Tabelle 3-1 (S. 26)

Statistik der Cd/Ca-Analysen, sortiert nach Sedimentkern-Stationen.

### Tabelle 3-2 (S. 27)

Übersicht der 'Fehlmessungen' an den unterschiedlichen Foraminiferenarten unter Berücksichtigung des nach Boyle (1983) festgelegten Mn/Ca-Verhältnisses, welches bei Werten von  $> 150 \mu\text{mol/mol}$  auf eine nicht vollständige Lösung von Mn- und Cd-angereicherten Sekundärüberzügen hindeutet.

### Tabelle 3-3 (S. 35)

Mittelwerte der  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Meßwerte im Glazial (Gla), bzw. Holozän (Hol). H1, H2, H3 und H4 kennzeichnen die mit den Heinrichlagen 1, 2, 3 und 4 assoziierten Schmelzwasserschübe. Mit aufgeführt sind die BOFS-Kerne 14K und 17K (Bertram et al., 1995). Die Zeiträume für Holozän (Hol) und Glazial (Gla) wurden anhand der Sauerstoffisotopenprofile festgelegt, die Schmelzwasserereignisse anhand von IRD-Lagen (SO75-26KL, MD95-2039; Zahn, 1997), bzw. der magnetischen Suszeptibilität (M23414; Jung, 1996). Korrekturen der glazialen Werte wurden anhand der globalen glazial-interglazialen Abweichung vorgenommen (Boyle, 1992). Die heutigen  $\text{Cd}_w$ -Werte der Stationen SO75-26KL, MD95-2039 und M16004 sind Werte vergleichbarer Tiefe der Wasserstationen M39035 und M39065, für die heutigen  $\text{Cd}_w$ -Werte der anderen Stationen wurden Daten vergleichbarer Positionen und Wassertiefen von Danielsson et al. (1985) übernommen. Die glazialen und HL- $\text{Cd}_w$ -Werte wurden anhand des aus dem holozänen Cd/Ca-Verhältnis und dem heutigen  $\text{Cd}_w$ -Wert ermittelten Verteilungskoeffizienten  $D_d$  ermittelt.

### Tabelle 3-4 (S. 37)

Phosphat-, Cd-, Cu-, Fe- und Zn-Werte ausgewählter Wasserproben ('f' für filtrierte Proben, 'uf' für unfiltrierte). Die bei einzelnen Proben angegebenen Differenzen resultieren aus Doppelbestimmungen.

### Tabelle 3-5 (S. 39)

Errechnete und empirisch ermittelte Verteilungskoeffizienten  $D_d$  an den Positionen der bearbeiteten Sedimentkerne und Sedimentoberflächenproben,  
 $D_d(\text{P}_{\text{ger}}) = (\text{Cd/Ca}) / (0,21\text{P}_{\text{ger}}/0,01)$ ,  $\text{P}_{\text{ger}}$  über Interpolation von LEVITUS-Daten und eine auf dieser Interpolation basierenden Abschätzung von Bodenwasser-Phosphatgehalten und  $D_d$  empirisch aus Boyle (1992).

Tabelle 3-6 (S. 40)

$Cd_w$ , Phosphat und  $\delta^{13}C$ -Werte aus Wasserproben vom portugiesischen Kontinentalhang. Stationen M39035-1 und M39065-1 sind CTD-Stationen, M39035-2 und M39065-2 sind GoFlo-Stationen. Die  $\delta^{13}C$ -Werte wurden nur an CTD-Wasserproben bestimmt und zum Vergleich mit entsprechenden GoFlo-Tiefen korreliert. Angegeben ist zusätzlich die prozentuale Abweichung der gemessenen  $Cd_w$ -Werte von den anhand der globalen Cd:P-Korrelation (Boyle, 1994) erwarteten Werten.

Tabelle 3-7 (S. 41)

Vergleich der auf unterschiedliche Weise berechneten Verteilungskoeffizienten,  
 $D_{d(gem)} = (Cd/Ca)_f / ((Cd/Ca)_w)$  ( $(Cd/Ca)_w$  aus den Cd- und Ca-Konzentrationen der tiefsten GoFlo-Schöpfer der angegebenen Wasserstation),

$D_{d(ger)}(P_{gem}) = (Cd/Ca)_f / (0,21P_{gem}/Caw)$  ( $P_{gem}$  aus dem Phosphatprofil der CTD-Stationen M39035-1 und M39065-1,  $Caw$  entspricht der Ca-Konzentration des tiefsten GoFlo-Schöpfers der Wasserstationen),

$D_{d(ger)}(P_{ber}) = (Cd/Ca)_f / (0,21P_{MM}/0,01)$  ( $P_{MM}$  anhand von interpolierten LEVITUS-Daten errechneter Phosphatwert; 0,01 entspricht der global gemittelten Ca-Konzentration im Weltmeer) und  $D_d$  empirisch aus Boyle (1992).

# **1. EINLEITUNG**

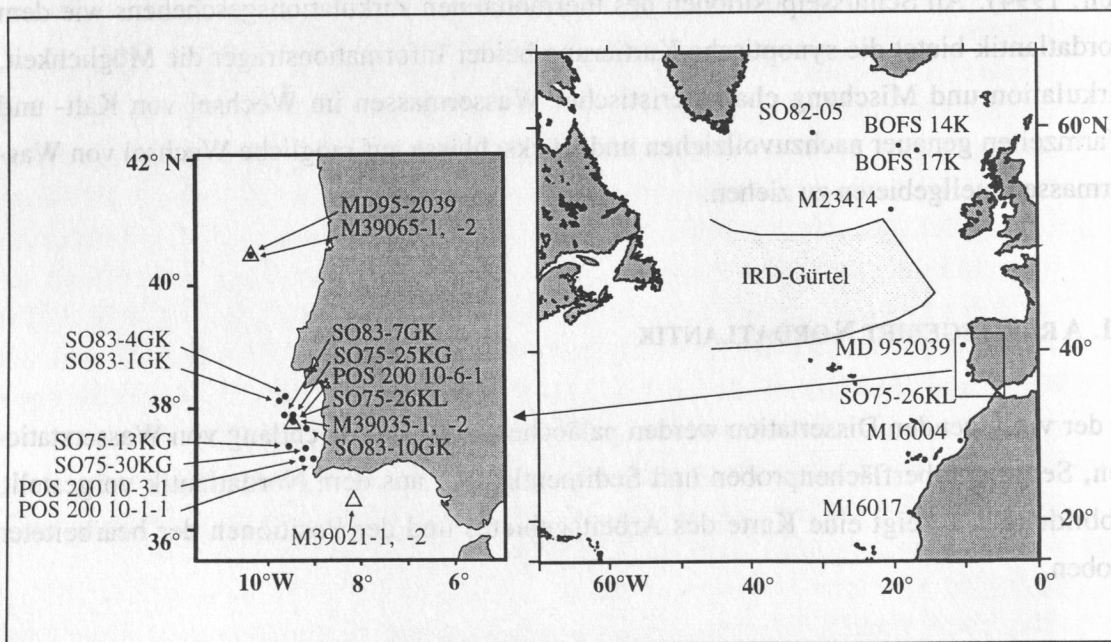
Organische und anorganische chemische Spurenstoffe und deren Verteilung im Meerwasser, in rezenten und in fossilen Mikroorganismen sind in den letzten Jahren immer mehr in das Zentrum der paläozeanographischen Forschung gerückt. Sie liefern einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Mechanismen globaler Klimaumschwünge in der Erdgeschichte. Der marine und der atmosphärische CO<sub>2</sub>-Haushalt bilden ein Gesamtsystem, welches das Klimageschehen der Erde entscheidend beeinflusst und für dessen Modulation die thermohaline Zirkulation des Weltmeeres eine wichtige Rolle spielt (Broecker und Takahashi, 1984; Labeyrie et al., 1987; Broecker und Maier-Reimer, 1992; Maslin et al., 1997). Der Zusammenhang von Zirkulationswechseln und Klimaumschwüngen dokumentiert sich unter anderem auch in den stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnissen (Curry et al., 1988; Sarnthein et al., 1994; Lea, 1995; Oppo et al., 1995; Jung, 1996). Anhand von chemischen Tracern und Proxies, die an den marinen Nährstoffkreislauf des Ozeans gebunden sind und das 'chemische Alter' der Wassermassen dokumentieren, lassen sich ergänzend hierzu Paläo-Nährstoffgehalte im Ozean rekonstruieren (Boyle, 1988a; Zahn und Keir, 1994). An Schlüsselpositionen des thermohalinen Zirkulationsgeschehens wie dem Nordatlantik bietet die synoptische Kartierung beider Informationsträger die Möglichkeit, Zirkulation und Mischung charakteristischer Wassermassen im Wechsel von Kalt- und Warmzeiten genauer nachzuvollziehen und Rückschlüsse auf mögliche Wechsel von Wassermassenquellgebieten zu ziehen.

## **1.1. ARBEITSGEBIET NORDATLANTIK**

In der vorliegenden Dissertation werden paläochemische Profile entlang von Wasserstationen, Sedimentoberflächenproben und Sedimentkernen aus dem Nordatlantik vorgestellt. Abbildung 1-1 zeigt eine Karte des Arbeitsgebietes und der Positionen der bearbeiteten Proben.

Die Wassermassenzirkulation im Nordatlantik und im angrenzenden europäischen Nordmeer ist entscheidend für unser heutiges Klima und steht in engem Zusammenhang mit den Klimaumschwüngen der Erdgeschichte (Dickson, 1997). Die warmen Oberflächenwässer des Golfstromes, der Nordatlantikdrift und des Norwegenstromes sorgen heute für einen 'marinen Wärmetransport' in den Nordatlantik und das europäische Nordmeer und damit für ein mildes nordwesteuropäisches Klima (Dickson et al., 1990). In der Grönländisch-Isländischen See findet hingegen eine Tiefenkonvektion kalter sauerstoff- und salzreicher

Wassermassen statt. Diese Wassermassen fließen über die Grönland-Schottland-Schwelle als 'Overflow'-Wasser und Hauptbestandteil des unteren Nordatlantischen Tiefenwassers (LNADW) wieder nach Süden (Reid und Lynn, 1971; Pickard, 1992; Bönisch und Schlosser, 1995). Eine weitere, sauerstoffreiche Komponente des NADW bildet das subpolare Zwischenwasser aus der Labradorsee (LSW) (Talley und McCartney, 1982). Mittelmeerausstromwasser (MOW), welches durch die Straße von Gibraltar radial in den Nordatlantik einströmt und sich in einer Tiefe von 700 bis 1250 m ausbreitet, bestimmt mit seinem salzreichen und sauerstoffarmen Wasser wesentlich die Hydrographie des oberen Tiefenwasserstockwerkes (Zenk, 1975; Reid und Lynn, 1979; Kawase und Sarmiento, 1986; Zenk und Armi, 1990). Von Süden strömt kaltes Antarktisches Bodenwasser (AABW) in den Nordatlantik ein (McCartney et al., 1991). Die Bildung von NADW ist ein wesentlicher Antriebsmechanismus der heutigen thermohalinen Zirkulation des Weltmeeres (thermohalines Fließband, 'conveyor belt circulation', (Broecker und Denton, 1989)). Die Stärke des thermohalinen Antriebs im Wechsel von Eis- und Warmzeiten ist für die Klimageschichte des nordatlantischen Raumes und vor allem Nordeuropas von Bedeutung, da sie das Ausmaß des Wärmetransportes in diese Region bestimmt.



**Abbildung 1-1** Sedimentstationen (Punkte) und Wasserstationen (Dreiecke) im offenen Nordatlantik und vor Portugal. Bei den Wasserstationen kennzeichnet das Suffix '-1' die CTD-Station, '-2' die GoFlo-Station. Der IRD-Gürtel bezeichnet ein Gebiet mit massiver Ablagerung von eistransportiertem Material.

Das heutige Zirkulationsmuster kann anhand von Messungen der Temperatur und Salinität sowie Beobachtungen der Wind- und Strömungsgeschwindigkeiten und -richtungen nachgezeichnet werden (Lozier et al., 1995; Curry et al., 1998). Zur paläozeanographischen

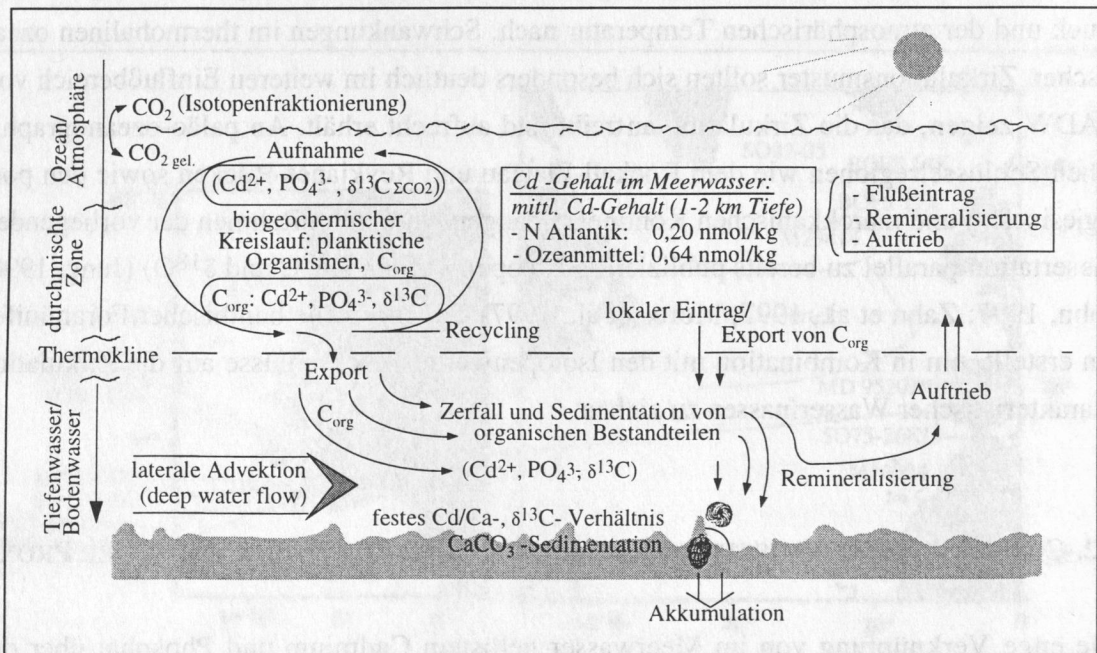
Charakterisierung von Wassermassen dienen weiterhin die stabilen Isotopenverhältnisse von Sauerstoff- und Kohlenstoff,  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  sowie die Konzentrationen der Spurenmetalle Barium und Cadmium (Boyle et al., 1976; Kroopnick, 1985; Yeats, 1988; Lea, 1995). Die Isotopenverhältnisse des Meerwassers ( $\delta^{18}\text{O}$ ) und des im Wasser gelösten Kohlenstoffes ( $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ) sowie die Spurenmetallgehalte werden in einem festen Verhältnis in das Gehäuse kalkschaliger Foraminiferen (kalkschalige Einzeller) eingebaut, wobei das  $\delta^{18}\text{O}$  einer zusätzlichen temperaturabhängigen Fraktionierung unterliegt. Die Analyse fossiler planktischer und benthischer Foraminiferengehäuse ermöglicht somit eine Rekonstruktion physikalischer und chemischer Wassermassenparameter der Vergangenheit und schließlich von ozeanischen Zirkulationsmustern (Boyle, 1988; Lea und Boyle, 1989; Sarnthein et al., 1994). Als 'nicht-ozeanische' Informationsquelle über frühere Klimaschwankungen werden unter anderem auch Eiskerne herangezogen. Sie speichern beim Einschluß von Luftblasen die Atmosphärensignale zur Zeit des Blasenabschlusses und dokumentieren das während der Eisakkumulation vorherrschende temperaturabhängige Sauerstoffisotopensignal des Niederschlages (Barnola et al., 1987; Dansgaard et al., 1993; Grootes et al., 1993). Diese Signale zeichnen Klimawechsel und damit einhergehende Änderungen im  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und der atmosphärischen Temperatur nach. Schwankungen im thermohalinen ozeanischen Zirkulationsmuster sollten sich besonders deutlich im weiteren Einflußbereich von NADW zeigen, das die Zirkulation antreibt und aufrecht erhält. An paläo-ozeanographischen Schlüsselregionen wie dem Rockall-Plateau und Reykjanes-Rücken sowie den portugiesischen und marokkanischen Kontinentabhängen wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation parallel zu bereits publizierten Isotopenprofilen ( $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) (Jung, 1996; Zahn, 1997; Zahn et al., 1997; Moros et al., 1997) Cd/Ca-Profile benthischer Foraminiferen erstellt, um in Kombination mit den Isotopenwerten Rückschlüsse auf die Zirkulation charakteristischer Wassermassen zu ziehen.

## 1.2. CADMIUM ALS CHEMISCHER TRACER UND PALÄO-OZEANOGRAPHISCHER PROXY

Die enge Verknüpfung von im Meerwasser gelöstem Cadmium und Phosphat über den marinen biogeochemischen Kreislauf (Biofraktionierung, 'Redfield ratio') ermöglicht es, Cadmium als 'Proxy' zur Ermittlung von Phosphatgehalten heranzuziehen (Boyle, 1988; de Baar et al., 1994; McIntyre et al., 1997). Anhand des Cadmiumgehaltes von Wasserproben ( $\text{Cd}_w$ ) und des Cd/Ca-Verhältnisses von rezenten benthischen Foraminiferen aus Sedimentoberflächenproben kann der  $\text{Cd}_w$ :Cd/Ca-Zusammenhang in Form eines Verteilungskoeffizienten Meerwasser:Calcit dokumentiert werden (Boyle, 1988). Die  $\text{Cd}_w$ -Näherungswerte können sodann unter Verwendung der globalen  $\text{Cd}_w$ :Phosphat-Korrelation zur Rekon-



struktion von Paläo-Cadmiumgehalten und zu Abschätzungen von Paläo-Phosphatgehalten des Meerwassers herangezogen werden (Boyle, 1992). In Abbildung 1-2 sind der Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Kreislauf des Ozeans schematisch skizziert: Beim Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre unterliegt das Isotopensignal des Kohlendioxids einer thermodynamischen Isotopenfraktionierung, die bei kalten Umgebungstemperaturen das Isotopensignal des im Meerwasser verbleibenden  $\Sigma\text{CO}_2$  zu positiveren ('schwereren') Werten verschiebt (Charles et al., 1993). Bei der Photosynthese wird gegen das schwerere Isotop  $^{13}\text{C}$  diskriminiert (biologische Fraktionierung), sodaß die später zur Remineralisierung über oxidativen Abbau der organischen Substanzen bereitstehende Biomasse an  $^{12}\text{C}$  angereichert ist. Planktische Organismen entziehen dem Oberflächenwasser zudem Phosphat und Cadmium und exportieren dies in tiefere Wasserschichten. Dort wird das organische Material entweder remineralisiert und der Wassersäule in gelöster Form wieder zugeführt oder direkt sedimentiert und dem marinen Kreislauf entzogen. Wassertiefe, Kohlenstoffflußraten und thermohalin gesteuerte Zirkulation sind weitere Parameter, die die Verteilung biologisch umsetzbarer Proxies bestimmen.



**Abbildung 1-2** Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Kreislauf im Ozean: Angedeutet ist der mit einer Isotopenfraktionierung einhergehende Austausch von  $\text{CO}_2$  zwischen Ozean und Atmosphäre, sowie der biogeochemische Kreislauf organischen Materials, das bei der Photosynthese an der Oberfläche Cadmium, Phosphat und bevorzugt  $^{12}\text{C}$  aufnimmt und nach mehrmaligem Durchlaufen der durchmischten Zone in die tiefere Wassersäule exportiert wird. Das organische Material wird in der Wassersäule und an der Sedimentoberfläche teilweise remineralisiert, wobei Cadmium, Phosphat und vor allem  $^{12}\text{C}$  freigesetzt werden. Cadmium und  $\delta^{13}\text{C}$  werden von Foraminiferen bei der Calcifizierung aufgenommen und fossilisiert. Remineralisierte Stoffe werden in Auftriebsgebieten der durchmischten Zone wieder zugeführt.

So sind junge, sauerstoffreiche und nährstoffarme Wassermassen durch hohe  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und einen geringen Phosphat- und Cadmiumgehalt gekennzeichnet. Im Zuge von Remineralisierungsprozessen wird Sauerstoff verbraucht und Nährstoffe werden angereichert, die Wassermassen 'altern' chemisch. Zugleich wird über die Zuführung von  $^{12}\text{C}$  aus remineralisiertem organischen Material das Kohlenstoffisotopenverhältnis leichter. Auch Cadmium wird bei der Remineralisierung organischer Komponenten dem Meerwasser wieder zugeführt. Die Isotopen- und Cadmiumsignale der Wassersäule und von Foraminiferen können daher direkt zur Charakterisierung einer Wassermasse herangezogen werden. Neben dem 'chemischen Altern' einer Wassermasse durch Nährstoffremineralisierung werden die Tracer- und Proxyverteilungen durch Wassermassenmischung beeinflusst. Von besonderem Interesse sind Änderungen im Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal im Vergleich von Eiszeit und Warmzeit und während Schmelzwasserschüben, da sie Aufschluß über mögliche Wechsel der ozeanischen Zirkulation geben und Rückschlüsse auf Änderungen der Wasserchemie sowie des biogeochemischen Inventars ermöglichen (Boyle und Keigwin, 1985/86). Eine Abschätzung dieser Änderungen ist von Bedeutung für die Rekonstruktion klimawirksamer Austauschvorgänge zwischen Ozean und Atmosphäre sowie für den marinen Wärmetransport. Ein solcher Wechsel deutet auf eine Änderung im thermohalinen Zirkulationsmuster hin, ausgelöst durch eingeschränkte oder verstärkte Tiefenkonvektion im Nordatlantik. Der Beitrag von Schmelzwasserflüssen zur Änderung der thermohalinen Zirkulation wurde bereits in numerischen Modellen simuliert (Rahmstorf, 1994; Seidov et al., 1996; Seidov und Haupt, 1997). Die Modelle simulieren Strömungsparameter als Funktion externer Größen wie zum Beispiel Salzgehaltsänderungen in Folge von Schmelzwasserschüben. Der Vergleich mit paläozeanographischen Proxydaten (wie zum Beispiel Cadmium und  $\delta^{13}\text{C}$ ) bietet zum einen die Möglichkeit, die Güte der Simulationen zu beurteilen. Zum anderen können die paläo-ozeanographischen Befunde im Verbund mit den Modellbefunden in ein dynamisches Bild der Ozeanzirkulation vergangener Zeiträume eingebunden werden.

### 1.3. Cd UND $\delta^{13}\text{C}$ - ZUSAMMENHANG IM BIOGEOCHEMISCHEN KREISLAUF

Die Verteilung von  $\text{Cd}_w$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  und Phosphat im heutigen Ozean und deren Abbild im Calcitgehäuse benthischer und planktischer Foraminiferen bildet eine wichtige Grundlage zur Rekonstruktion von Paläo-Nährstoffgehalten und Zirkulationsmustern (Boyle et al., 1976; Hester und Boyle, 1982; Kroopnick, 1985; Boyle, 1988). Cadmium und Phosphat im Weltozean sind eng an den Kreislauf des marinen organischen Materials gekoppelt (Hunter und Ho, 1991; Nolting et al., 1991; Frew und Hunter, 1992; Boyle, 1994; Yeats et al.,



1995). Sie werden dem Oberflächenwasser im Zuge der photosynthetischen Kohlenstoff-fixierung entzogen, sinken mit dem marinen organischen Material ab und werden bei dessen Remineralisierung in der tieferen Wassersäule freigesetzt. In einem globalen Überblick lassen sich Meeresgebiete mit unterschiedlichen 'Grundnährstoffinventaren' unterscheiden (Abbildung 1-3): ein nährstoffarmer Bereich, zum Beispiel der nördliche Nordatlantik und nährstoffreiche Gebiete wie Indik und Nordpazifik (Boyle, 1988; Zahn und Keir, 1994). Im nährstoffarmen Feld folgt die Anbindung von Cadmium an Phosphat einer Steigung von  $2,1 \cdot 10^{-4}$ ; die Steigung der Korrelationsgeraden im nährstoffreichen Feld oberhalb  $1,3 \mu\text{mol}$  Phosphat beträgt hingegen  $4,0 \cdot 10^{-4}$  (Boyle, 1988). Dies wird unter anderem dahingehend gedeutet, daß Cadmium bei der Remineralisierung erst in größeren Tiefen freigesetzt wird als Phosphat, sodaß junge Wassermassen in flachen Gebieten ein geringeres Cadmiuminventar relativ zum Phosphatinventar aufweisen (Hunter und Ho, 1991; Frew und Hunter, 1992; Boyle, 1994). Diese Diskrepanz verliert mit wachsendem Nährstoffhintergrund in Gebieten mit höherem Nährstoffinventar an Bedeutung, also in größeren Tiefen und älteren Wassermassen. Die in der vorliegenden Dissertation untersuchten Proben stammen alle aus dem Nordatlantik, von daher wurden die Paläophosphatgehalte des Meerwassers durchgehend über die Beziehung für nährstoffarme Gebiete abgeschätzt.

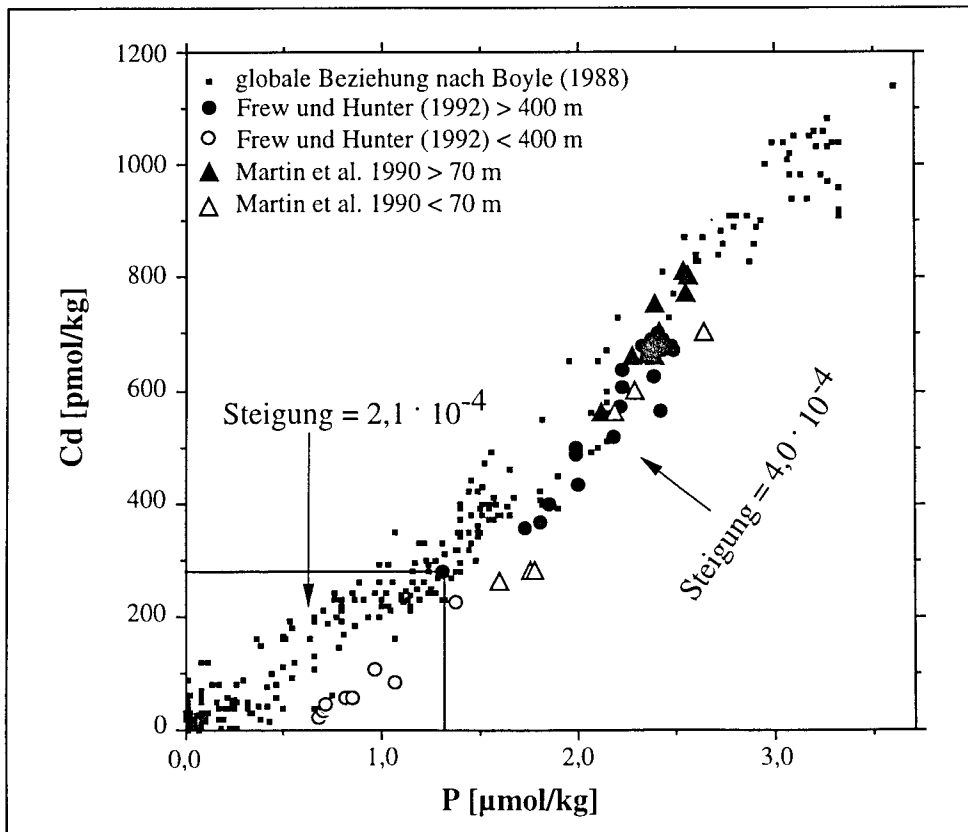


Abbildung 1-3 Globaler Zusammenhang von Cd und Phosphat (P) im Ozean nach Boyle (1994).

Die thermodynamische Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $D(\text{Cd}/\text{Ca})_{\text{CaCO}_3}$ , mit dessen Hilfe sich aus den Cd/Ca-Verhältnissen von Foraminiferengehäusen Paläo-Cd<sub>w</sub>-Gehalte errechnen lassen, ergibt einen nur unwesentlich von Druck, Temperatur und pH abhängigen Wert von 6,8 für eine ideale Lösung von Cadmium in CaCO<sub>3</sub>. Experimentell wurde für das Auskristallisieren von Calcit aus Meerwasser ein  $D(\text{Cd}/\text{Ca})_{\text{CaCO}_3}$  von 15,1 ermittelt (Boyle, 1988), (Anhang). Beim Calcifizieren von Foraminiferengehäusen dürften jedoch biologische Faktoren den Einbau von Cadmium in das Calcitgitter von Foraminiferen zusätzlich beeinflussen. Dies kann sich ausdrücken in der Abhängigkeit des empirisch bestimmten Verteilungskoeffizienten von der Wassertiefe, vom bevorzugten Mikrohabitat der für die Messung verwendeten Foraminiferen, von der Temperatur, dem Salzgehalt oder der untersuchten Foraminiferenart. Cd/Ca-Bestimmungen an benthischen Foraminiferen aus Sedimentoberflächenproben aus verschiedenen Wassertiefen deuten in der Tat eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Tiefe an. (Kapitel 2, Methoden). Dagegen ergab sich keine eindeutige Korrelation zwischen Verteilungskoeffizienten und der Temperatur oder dem Salzgehalt (Boyle, 1992).

Die Verteilung von  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  im Weltozean verdeutlicht den engen Zusammenhang von  $\delta^{13}\text{C}$  mit Photosynthese und Oxidation organischen Materials. Hieraus ergibt sich, wiederum über Biofraktionierung, eine Korrelation mit den Nährstoffgehalten im Ozean, zum Beispiel mit Phosphat (Kroopnick, 1985). Die Steigung der Korrelationsgeraden  $\delta^{13}\text{C}$ :Phosphat ergibt sich aus der Biofraktionierung von  $^{12}\text{C}$  gegen  $^{13}\text{C}$  und den Phosphat einbau in organisches Material. Die Aufzeichnung des Isotopensignals im Foraminiferencalcit unterliegt während des Calcifizierens artspezifischen Einflüssen (Zahn et al., 1986; Mackensen et al., 1993). Somit gibt das paläozeanographische  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal benthischer Foraminiferen kein reines Nährstoffsignal wieder. Das Cd/Ca-Signal benthischer Foraminiferen bietet die Möglichkeit einer weiteren, unabhängigen Paläonährstoffrekonstruktion, die von thermodynamischen Faktoren unbeeinträchtigt ist. Die Diskrepanz zwischen Cd/Ca- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten benthischer Foraminiferen kann letztlich dazu herangezogen werden, Herkunftsgebiete und Mischungseffekte von Wassermassen zu rekonstruieren (Boyle, 1994; Lynch-Stieglitz und Fairbanks, 1994). Dies ist besonders interessant während glazial-interglazialer klimatischer Umschwünge sowie während der glazialen und deglazialen Schmelzwasserereignisse.

Das eindrucksvollste sedimentologische Signal der Schmelzwasserereignisse sind Sedimenthorizonte mit erhöhten Gehalten an von Eisbergen verfrachtetem Material (ice rafted debris, IRD), die in Sedimentkernen aus dem nördlichen Nordatlantik dokumentiert sind (Bond et al., 1992, 1993; Grousset et al., 1993; Bond und Lotti, 1995). IRD Horizonte sind

auch von den portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhängen bekannt und werden auf eine nach Süden setzende Eisbergdrift im nordatlantischen Ostrandstrom zurückgeführt (Kudrass und Thiede, 1970; Thiede, 1977; Lebreiro et al., 1996; Zahn et al., 1997). Detaillierte Rekonstruktionen der Wassermassenverteilungen im Nordatlantik während des Glazials und der Schmelzwasserereignisse wurden anhand von benthischem  $\delta^{13}\text{C}$  durchgeführt und sind in Sarin et al. (1994), Maslin (1995), Jung (1996), Maslin et al. (1997) und Zahn et al. (1997) zu finden. Rekonstruktionen mit Hilfe von Cadmiumdaten benthischer Foraminiferen sind in wesentlich geringerer Anzahl vorhanden (Boyle und Keigwin, 1982; Boyle und Keigwin, 1987; Boyle, 1992; Bertram et al., 1995), da die Spurenmetallanalytik aufwendiger ist und keine Routineanalyse darstellt. Beide Proxyrekonstruktionen deuten jedoch darauf hin, daß das marine Nährstoffinventar im Glazial geringer war als heute (Duplessy et al., 1988; Boyle, 1992). Des weiteren wird eine 'Umverteilung' des Nährstoffinventars im Wechsel von Glazial und Interglazial zwischen den verschiedenen Wasserstockwerken diskutiert (Boyle, 1992).

Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, mit Hilfe von Isotopen- und Spurenmetallsignalen benthischer Foraminiferen aus dem Nordatlantik die paläozeanographische Entwicklung charakteristischer Wassermassen zu dokumentieren und deren Bedeutung für die thermohaline Zirkulation während globaler klimatischer Umschwünge zu beurteilen. Besondere Berücksichtigung finden hierbei 'Quellsignale' unterschiedlicher Wassermassen, die sich in spezifischen Diskrepanzen zwischen benthischem  $\delta^{13}\text{C}$  und nach benthischen Cd/Ca-Werten abgeleiteten Meerwasser-Cd<sub>w</sub>-Signalen ausdrücken. Diese 'Quellsignale' können Aufschluß geben über die Ursprungsgebiete der Wassermassen, zum Beispiel nördlicher Nordatlantik gegenüber dem Südpolarmeer, sowie auf die Änderung der physikalisch-hydrographischen Rahmenbedingungen, denen die Wassermassenneubildung folgte.

## 2. METHODEN

### 2.1. SEDIMENTPROBEN

#### 2.1.1. Probenauswahl

Das Probenmaterial für die vorliegende Dissertation wurde während der Forschungsfahrten M16 und M23 mit F.S. METEOR, SO75 (November 1991) und SO82 (Dezember 1992) mit F.S. SONNE, sowie der Reise MD 101 (Juli 1995) mit dem französischen Forschungsschiff F.S. Marion Dufrèsne genommen. Bearbeitet wurde eine Auswahl an Sedimentkernen, die aus unterschiedlichen Tiefenstockwerken des Nordatlantiks stammen. Da die Kerne des europäischen Nordmeeres nur eine geringe Anzahl benthischer Foraminiferen enthielten, wurden hier zu Vergleichszwecken die Daten zweier Kerne der Biogeochemical Ocean Flux Study (BOFS) mit berücksichtigt (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1 Geographische Lage und Wassertiefe der Sedimentkernpositionen sowie Quelle der Isotopen- und Cd/Ca-Daten.

Station	geographische Position		Wassertiefe	Datenquelle	
				stabile Isotope	Cd/Ca
SO75-26KL	37° 49,3' N	09° 30,2' W	1099 m	Zahn (1997)	diese Arbeit
BOFS 17K	58° 00,2' N	16° 29,8' W	1150 m	Bertram et al. (1995)	Bertram et al. (1995)
SO82-05	59° 11,3' N	30° 54,5' W	1416 m	Jung (1996)	diese Arbeit
M16004	29° 58,8' N	10° 39,0' W	1512 m	Zahn et al. (1987)	diese Arbeit
BOFS 14K	58° 37,2' N	19° 26,2' W	1756 m	Bertram et al. (1995)	Bertram et al. (1995)
M23414	53° 32,2' N	20° 17,3' W	2196 m	Jung (1996)	diese Arbeit
MD95-2039	40° 34,7' N	10° 20,9' W	3381 m	Zahn (1997)	diese Arbeit

Die Kerne SO82-05, M23414, BOFS 14K und BOFS 17K stammen aus dem nördlichen Nordatlantik, die Kerne MD95-2039 und SO75-26KL vom portugiesischen Kontinentalhang und Kern M16004 vom marokkanischen Kontinentalhang. Die Kerne SO82-05, SO75-26KL, BOFS 14K und BOFS 17K stammen aus dem flacheren Nordatlantik im Tiefenbereich zwischen 1100 und 1800 m. Sie werden heute maßgeblich vom Labradorseewasser (LSW) (Kerne SO82-05 und BOFS 14K und 17K) (Manighetti und McCave, 1995; Jung, 1996) und Mittelmeerausstromwasser (MOW) (Kern SO75-26KL; Zahn, 1997) beeinflusst. Zum Vergleich wurden zwei tiefere Sedimentkerne aus dem Bereich des Oberen Nordatlantischen Tiefenwassers (UNADW) (Kern M23414; Jung, 1996) und des Nordatlantischen Tiefenwassers (NADW) (Kern MD95-2039; Zahn, 1997) untersucht sowie ein flacherer Kern bei 1512 m (M16004), der sich ebenfalls im Einflußbereich des MOW befindet (Zahn, 1997).

### 2.1.2. Stratigraphie

Die stratigraphische Zuordnung der Kerne (siehe Tabelle 2-2) wurde übernommen aus bereits veröffentlichten Arbeiten (Zahn et al., 1987; Manighetti und McCave, 1995; Jung, 1996; Zahn, 1997; Zahn et al., 1997). Für die Kerne SO75-26KL und MD95-2039 wurden AMS- $^{14}\text{C}$ -Datierungen an *Globigerina bulloides* und *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) durchgeführt, die stabilen Sauerstoffisotope wurden an *Cibicidoides wuellerstorfi*, *Cibicidoides pseudoungerianus* und *Cibicidoides mollis* gemessen (Zahn, 1997; Zahn et al., 1997). Bei den BOFS-Kernen 14K und 17K wurde die für BOFS-Kern 5K erstellten AMS- $^{14}\text{C}$ -Datierungen an *G. bulloides*, *Globorotalia inflata* und *N. pachyderma* (s) zu Grunde gelegt, die stabilen Sauerstoffisotope dieser Kerne wurden an *G. bulloides* und *N. pachyderma* (s) gemessen (Manighetti und McCave, 1995). Die stratigraphische Einordnung von Kern M16004 erfolgte anhand von AMS- $^{14}\text{C}$ -Datierungen an *G. bulloides*, die stabilen Sauerstoffisotope wurden an *C. wuellerstorfi* gemessen (Zahn et al., 1987). Die stabilen Sauerstoffisotope der Kerne M23414 und SO82-05 wurden an *G. bulloides*, *N. pachyderma* (s) und *C. wuellerstorfi* gemessen (Jung, 1996). Das Altersmodell für Kern M23414 wurde anhand der Sauerstoffisotopenkurven und Altersfixpunkte aus Kern CH73-139c erstellt (Sarnthein et al., 1994), die AMS- $^{14}\text{C}$ -Datierungen für Kern SO82-05 stammen aus Lackschewitz et al. (1998).

Tabelle 2-2 Datenquelle zur stratigraphischen Einordnung der Sedimentkerne.

Station	Datenquelle	
	AMS- $^{14}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
SO82-05	Lackschewitz et al. (1998)	Jung (1996)
M23414	Sarnthein et al. (1994)	Jung (1996)
BOFS 14K	Manighetti und McCave (1995)	Manighetti und McCave (1995)
BOFS 17K	Manighetti und McCave (1995)	Manighetti und McCave (1995)
MD95-2039	Zahn (1997)	Zahn (1997)
SO75-26KL	Zahn (1997)	Zahn (1997)
M16004	Zahn et al. (1987)	Zahn et al. (1987)

### 2.1.3. Analytik

Sämtliche für die Spurenmetallanalytik verwendeten Gefäße bestanden aus PP (Polypropylen) oder Teflon und wurden, ebenso wie die Reagenzien (Reinheitsgrad p.a.) vor ihrer Verwendung speziell gereinigt. Dazu wurden die Gefäße über Nacht in einem Säurebad (0,1 M Salzsäure) bei 50 °C belassen, anschließend mit Reinstwasser gespült und unter einer Clean-Bench getrocknet. Während der Analyse sowie zum Spülen und Reini-

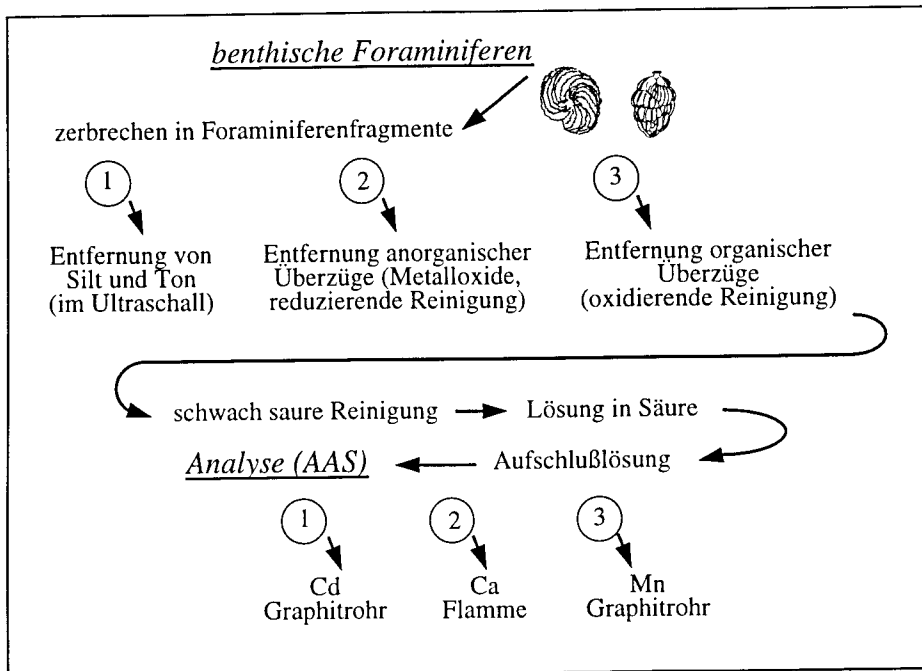
gen der Gefäße wurde ausschließlich Reinstwasser (Milli-Q) verwendet, die Säuren (Salzsäure und Salpetersäure) und das Methanol wurden in einer Quarzglasapparatur mittels Oberflächenverdampfung ('subboiling') gereinigt. Die Natronlauge wurde in Milli-Q angesetzt, das Wasserstoffperoxid und der Ammoniak wurden als 'suprapure' Chemikalien bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Die für Wasserproben bestimmten 1 l PP-Flaschen wurden zunächst 3 Tage im Mucosolbad vorgereinigt und anschließend mit Salzsäure und Salpetersäure gereinigt. Zwischen den Reinigungsschritten wurden die Flaschen mehrmals mit Milli-Q gewaschen. Abschließend wurden sie mit Milli-Q gefüllt und mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die zur Meerwasserfiltration verwendeten Membran-Polycarbonatfilter (Nuclepore) wurden bereits gereinigt übernommen. Die Reinigung erfolgte am GKSS-Forschungszentrum (Geesthacht), hierbei wurden die Filter 3 Tage im Säurebad (3%ige Salpetersäure) auf 60 °C erwärmt, vorsichtig gerührt und anschließend zweimal je einen Tag mit Reinstwasser gespült. Die gereinigten Filter wurden in einer Petrischale aus Polycarbonat offen unter der Clean-Bench getrocknet und gewogen (Schirmacher und Schmidt, 1991).

#### 2.1.4. Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung für die Spurenmetallanalyse erfolgte entsprechend dem für die Isotopenanalyse gängigen Sedimentkernbeprobungs- und Aufbereitungsverfahren. Nach der Naßsiebung und anschließenden Trocknung der Probe wurden die Foraminiferenhäuser aus der Fraktion 250 - 500 µm ausgelesen. Nur bei Kern MD95-2039 wurde aufgrund der für die Cd/Ca-Analyse zu geringen Anzahl benthischer Foraminiferen in dieser Fraktion zusätzlich auf die Fraktion 125-250 µm zurückgegriffen. Zur Reinigung der Foraminiferenhäuser wurde die von Prof. E.A. Boyle am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Cambridge, Boston entwickelte Methode angewendet (Boyle und Keigwin, 1985/86). Die Foraminiferen werden zunächst unter Methanol in Fragmente zerbrochen, sodaß alle Kammern aufgebrochen sind und potentielle Sedimentpartikel ausgespült werden können. Sodann werden die Schalenbruchstücke im Ultraschallbad unter Zugabe von Milli-Q und von oberflächendestilliertem Methanol von Silt und Ton gereinigt. Dazu wird die Probe zunächst unter Milli-Q 2-3 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und das Reaktionsgefäß mit Milli-Q aufgefüllt. Anschließend wird die Lösung nach 12 Minuten abpipettiert und die Probe wieder ins Ultraschallbad gestellt. Danach wird sie mit frischem Milli-Q, bzw. Methanol aufgefüllt, absitzen gelassen und abpipettiert. Dieser Schritt wird mehrmals mit Milli-Q, dann mit oberflächendestilliertem Methanol und sodann wieder mit

Milli-Q wiederholt. In einem reduzierenden Reinigungsschritt (30 Minuten im Wasserbad bei 100 °C, wobei die Probe alle 2 Minuten 10-20 Sekunden im Ultraschallbad beschallt wird) mit 100 µl einer 1:1-Lösung aus Hydrazinhydrat/Ammoniak (100 µl auf 1 ml) und Citronensäure/Ammoniak (5 g in 100 ml) werden Metalloxide aus der Probe gelöst. Zur Oxidation organischer Überzüge wird die Probe mit 250 µl alkalischer Wasserstoffperoxidlösung (100 µl in 30 ml 0,1 M NaOH) versetzt und 5 Minuten im Wasserbad (100 °C) erhitzt, dann 2 Minuten im Ultraschall beschallt und wiederum 5 Minuten ins Wasserbad (100 °C) gestellt. Nach beiden Reinigungsschritten (reduktive und oxidative Reinigung) wird die Probe mehrmals mit Milli-Q gespült, um die Reaktionslösung vollständig zu entfernen. Die so vorgereinigten Fragmente werden in neue Reaktionsgefäße überführt und mit 250 µl einer verdünnten (0,001 M) HNO<sub>3</sub>-Lösung mehrmals leicht angelöst, um Verunreinigungen durch sekundäre Calcitüberzüge zu entfernen. Schließlich wird der verbleibende Calcit in 0,075 M HNO<sub>3</sub> gelöst. An dieser Aufschlußlösung werden anschließend die Konzentrationen von Cd, Ca und Mn gemessen.



**Abbildung 2-1** Schematischer Gang der Probenreinigung und Spurenmetallanalyse an Foraminiferencalcit.

### 2.1.5. Spurenmetallanalyse und 'Qualitätstest'

Cd und Mn wurden mit einem Perkin-Elmer, Modell 4100ZL Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GFAAS) am GEOMAR gemessen. Ca wurde mit einem Perkin-Elmer, Modell 1100B oder Modell 5000 Flammen-Atomabsorptionsspektrometer (FAAS) am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel bestimmt. Zusätzliche Ca-Proben wurden mit einer ICP-OES (Inductive coupled plasma optic emission spectroscopy: Optisches Emissionsspektroskop, die Anregung erfolgt durch ein induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma) der Firma ISAJobin Yion-Spex Instruments S.A. GmbH am GEOMAR durchgeführt. Die Ca-Bestimmungen an Wasserproben erfolgten mit einer Hitachi, Modell 8200 Tandem-AAS (FAAS).

Mit insgesamt 100 µl Probelösung war es möglich, Dreifachbestimmungen von Cd (insges. 65 µl) und Ca (insges. 20 µl), sowie eine Einfachbestimmung von Mn durchzuführen. Bei Lösungsvolumina von nur 50 µl (kleine Proben von < 0,2 mg Carbonateinwaage, bzw. solche, in denen am Ende der Reinigungsprozedur nur noch Minimalmengen an Foraminiferenfragmenten zurückblieben) wurde auch Cd nur einfach bestimmt (25 µl). Je nach Foraminiferenart, -größe und -menge in den Proben war es möglich, Einzel- oder Mehrfachanalysen (Reinigung und Spurenanalyse) durchzuführen. Jede Probe sollte dabei im Idealfall zwischen 0,3 und 0,5 mg Foraminiferenbruchstücke enthalten. Proben mit einer Einwaage von 0,1 bis 0,2 mg wurden mit besonderer Vorsicht behandelt, d.h. mit geringeren Volumina an Reinigungslösung versetzt. Analysen von Proben mit Einwaagen von weniger als 0,1 mg erschienen dagegen nicht mehr praktikabel, da das geringe Probenmaterial im Zuge der Reinigung verlorengeliegt. Zur Langzeitkontrolle der Güte der Reinigung und der Analyse wurde routinemäßig ein 'Foraminiferenstandard' mitgereinigt und -analysiert. Eine Unterprobe hiervon wurde am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Boston, USA von Prof. E.A. Boyle gemessen, um eine unabhängige Kontrolle über die Meßwerte zu erhalten. Die Foraminiferen dieses 'Standards' stammen aus dem Kern M16017 (21° 15' N, 17° 48' W, 812 m Wassertiefe) vor Kap Blanc, Nordwestafrika. Der Kern stammt aus dem Bereich des ganzjährigen Küstenauftriebs und zeichnet sich durch einen außergewöhnlichen Reichtum an *Uvigerina* spp. aus (Ganssen und Sarnthein, 1983). Für den 'Foraminiferenstandard' wurden ca. 400 Gehäuse von *U. mediterranea* ausgelesen und aus diesem Vorrat jeweils Gruppen von 10 bis 30 Gehäusen zusammen zerbrochen, in mehrere Proben geteilt und entsprechend dem oben beschriebenen Reinigungsschema gereinigt. Mit der Analyse von anderen Proben wurde erst begonnen, nachdem die Reinigung von mehreren Proben dieses 'Standards' reproduzierbare Werte ergab, die dem von E.A. Boyle gemessenen Wert entsprachen.



## 2.1.6. Methodenentwicklung AAS

Zur Messung von Cd wurde die GFAAS mit einem empfindlicheren Lampensystem, welches nach dem Prinzip der elektrodenlosen Entladung (EDL-System 2) arbeitet, ausgestattet. Die Analyse wurde unter Verwendung von Endkappenrohren mit integrierter L'Vov-Plattform durchgeführt. Mit dieser Technik wurde eine Meßempfindlichkeit von 0,03 µg/l bei einmaligem Einpipettieren von je 20 µl Probenlösung erreicht. Die Eichlösungen wurden in Calciummatrix (0,02 M) angesetzt und die Analyse ohne weitere Zugabe von Matrixmodifiern durchgeführt. Die Mn- und Ca-Messungen erfolgten jeweils unter Verwendung von Hohlkathodenlampen.

## 2.1.7. Cd- und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale im Calcit benthischer Foraminiferen und Paläo-phosphatgehalte im Meerwasser

### 2.1.7.1. Berechnung von Cadmiumkonzentrationen im Meerwasser ( $Cd_w$ ) aus den Cd/Ca-Verhältnissen benthischer Foraminiferen: Ableitungen von Paläo-Phosphatgehalten im Meerwasser

Der Zusammenhang zwischen dem Cd/Ca-Verhältnis in Foraminiferengehäusen und der Cd-Konzentration des umgebenden Meerwassers ergibt sich aus Messungen an epibenthischen Foraminiferen aus Oberflächenproben und den entsprechenden Cd-Konzentrationen des umgebenden Bodenwassers. Daraus läßt sich ein empirischer 'Verteilungskoeffizient',  $D_d$ , ableiten (Hester und Boyle, 1982) (Gleichung (2-1)):

$$D_d = \left( \frac{\left( \frac{Cd}{Ca} \right)_{\text{foram}}}{\left( \frac{Cd}{Ca} \right)_{\text{wasser}}} \right) \quad (\text{Gleichung 2-1})$$

Die globale Beziehung von  $D_d$ -Werten weist auf eine Tiefenabhängigkeit des Cd-Einbaus in den Foraminiferencalcit hin, d.h. in geringen Wassertiefen ist vergleichsweise weniger Cd im Calcit vorhanden als in größeren Wassertiefen (Tabelle 2-3; Boyle, 1992):

Tabelle 2-3 empirischer Verteilungskoeffizient  $D_d$  nach Boyle (1992)

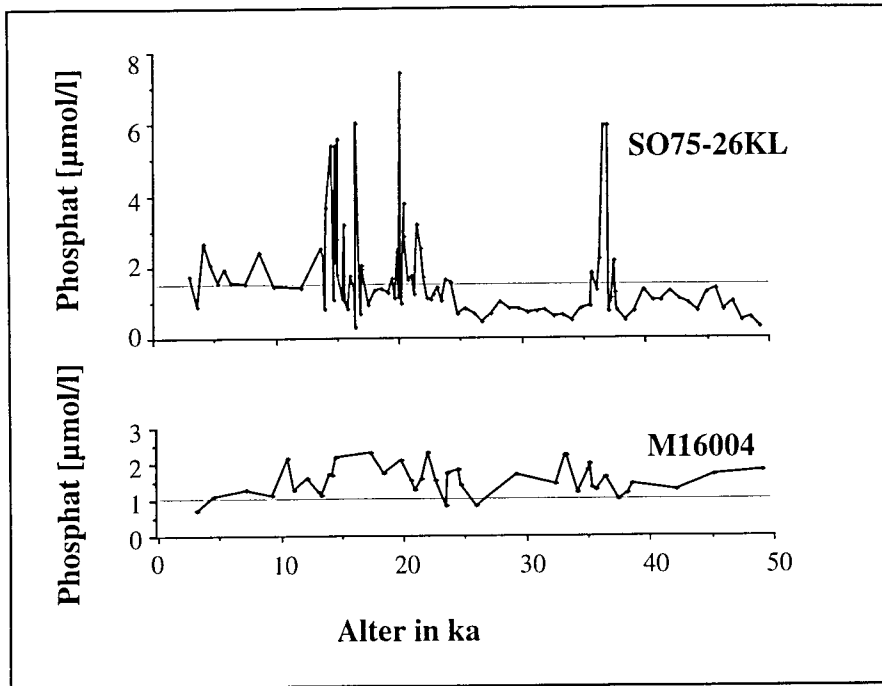
Tiefe [m]	Verteilungskoeffizient $D_d$
< 1150	1,3
1150 - 3000	$1,3 + (\text{Tiefe}-1150)(1,6/1850)$
> 3000	2,9

Der globale Verteilungskoeffizient von 1,3 für Foraminiferenproben aus flachen Gebieten wurde an Proben von 5 Sedimentkernen ( $\sigma = 0,10$ ,  $\sigma_r = 0,08$ ) bestimmt, wovon 3 aus dem Indik, eine aus dem Nordatlantik und eine aus dem tropischen Atlantik stammen (Boyle, 1992). Der globale Wert von 2,9 für tiefe Kernpositionen ( $\sigma = 0,54$ ,  $\sigma_r = 0,19$ ) ergibt sich aus insgesamt 20 Proben, von denen die Hälfte der Proben aus dem Atlantik, ein Viertel aus dem Südpolarmeer und die übrigen aus dem Pazifik stammen (Boyle, 1992). Die  $D_d$ -Relation für Proben aus dem Tiefenbereich 1150 - 3000 m wurde über eine lineare Interpolation der  $D_d$ -Werte zwischen 1,3 für Tiefen von 1150 m und 2,9 für Tiefen von 3000 m abgeleitet (Boyle, 1992). Die Berechnung einer Standardabweichung aus 21 Proben aus diesem Übergangsbereich (davon 8 aus dem Atlantik, eine aus dem Südpolarmeer und die anderen aus dem Indik und Pazifik) beträgt  $\sigma = 0,99$ .

Da Ca ein Hauptelement im Meerwasser ist, das zudem eine lange Verweildauer im Ozean von etwa 1 Million Jahren hat (Broecker und Peng, 1982), kann der Ca-Haushalt auf glazial-interglazialer Zeitskala des Spätpleistozäns als konstant angesehen werden. Somit ist eine Änderung im Cd/Ca-Verhältnis allein auf ein variables Cd-Angebot zurückzuführen. Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten  $D_d$  kann daher der Cd-Gehalt des Meerwassers ( $Cd_w$ ), in dem die Foraminiferen calcifiziert haben, ermittelt werden. Ein Vergleich der errechneten  $Cd_w$ -Werte aus dem letzten glazialen Maximum mit heutigen Werten weist auf ein heute um 13 % höheres gesamt-ozeanisches Cd-Inventar hin (Boyle, 1992). Dieser glazial-holozäne Unterschied wird jedoch hauptsächlich hervorgerufen durch einen erhöhten Cd-Gehalt in Wassertiefen > 3000 m. Der zur Berechnung der  $Cd_w$ -Werte verwendete Verteilungskoeffizient wurde mit einer relativen Standardabweichung von 19 % ermittelt, sodaß die 13 %ige glazial-holozäne Änderung im Rahmen der Meßungenauigkeit keine signifikante Abweichung im gesamt-ozeanischen Inventar darstellen (Boyle, 1992). Weiterhin fanden McCorkle et al. (1995) eine durch Lösungseffekte gesteuerte Verringerung im Cd/Ca-Verhältnis benthischer Foraminiferen aus Wassertiefen > 2500 m, die zu einem geringeren Verteilungskoeffizienten und damit zu höheren abgeleiteten  $Cd_w$ -Werten führen. Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation von einer Korrektur der glazialen  $Cd_w$ -Werte abgesehen.

Aus dem  $Cd_w$ -Wert kann schließlich mit Hilfe der globalen Cadmium:Phosphat-Korrelation (Abbildung 1-3) (Boyle, 1988) der Paläophosphatgehalt ermittelt werden. In Abbildung 2-2 sind die so berechneten Paläophosphatgehalte des Bodenwassers an den Positionen der Kerne SO75-26KL vom portugiesischen Kontinentalhang und M16004 vom marokkanischen Kontinentalhang aufgetragen. Beide Kernpositionen befinden sich heute im Einflußbereich von MOW. Die Paläophosphatwerte von Kern SO75-26KL sind im Glazial

geringer als im Holozän, die von Kern M16004 hingegen geringfügig höher. Diese Diskrepanz wird zusammen mit den Ergebnissen der anderen im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Sedimentkerne im Weiteren diskutiert.



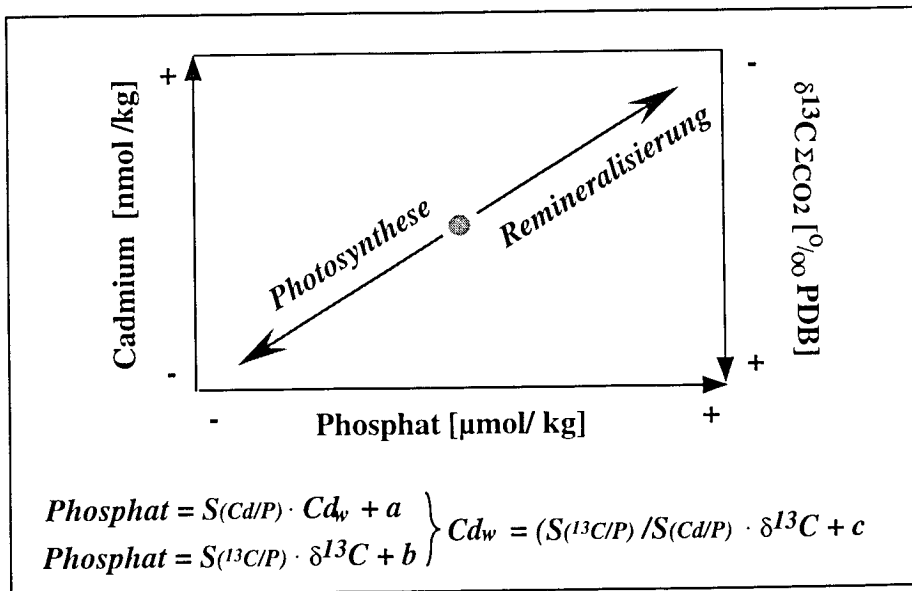
**Abbildung 2-2** Paläophosphatgehalte der Kerne SO75-26KL und M16004, berechnet aus den Cd/Ca-Verhältnissen benthischer Foraminiferen. Zur Berechnung wurde auf die globale Cd:P-Korrelation und die globalen Verteilungskoeffizienten zurückgegriffen. (Alter bis 45 ka in  $^{14}\text{C}$ -ka)

#### 2.1.7.2. Ableitung von Paläo-Phosphatgehalten im Meerwasser aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten benthischer Foraminiferen

Das benthische  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal wird in der vorliegenden Dissertation unter Zuhilfenahme von empirisch ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ :P-Beziehungen (Zahn und Keir, 1994) in Paläophosphatwerte umgerechnet. Hierbei ist nicht nur die durch Biofraktionierung bei der Photosynthese vorgegebene  $\delta^{13}\text{C}$ :P Korrelationsgerade (Steigung im Nordatlantik: -0,995) ausschlaggebend, sondern auch der Lebensraum der verwendeten Foraminiferenart - ob auf der Sedimentoberfläche (epibenthisch) oder im oberen Sedimentbereich (endobenthisch) lebend - (Corliss, 1985; Zahn et al., 1986; Altenbach und Sarnthein, 1989; McCorkle et al., 1990). In der Regel wird die auf der Sedimentoberfläche lebende epibenthische Art *C. wuellerstorfi* für Isotopenanalysen verwendet, da sie das  $\delta^{13}\text{C}$ -Bodenwassersignal am verlässlichsten aufzeichnet. Bei der Berechnung von glazialen Phosphatwerten aus benthischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten muß das generell niedrigere  $\delta^{13}\text{C}$ -Inventar des glazialen Ozeans berücksichtigt und gegenkorrigiert werden (Duplessy et al., 1988; Boyle, 1992).

### 2.1.7.3. Koppelung von Cd/Ca und $\delta^{13}\text{C}$ an den marinen Nährstoffkreislauf

Zum besseren Vergleich der aus dem benthischen Cd/Ca-, und  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal errechneten Phosphatgehalte wurden jeweils die holozänen Werte auf Null normiert. Damit werden nur noch die relativen Abweichungen der berechneten Werte voneinander betrachtet, die regional unterschiedliche Einflüsse auf den biogeochemischen Kreislauf von  $\delta^{13}\text{C}$  und Cd im Ozean und die Fraktionierung von  $\delta^{13}\text{C}$  an der Grenzfläche Ozean/Atmosphäre widerspiegeln. Diese Unterschiede werden herangezogen, um den Einfluß verschiedener Wassermassen und Wassermassenquellen im Wechsel von Kalt- und Warmzeiten sowie zu Zeiten von Schmelzwasserereignissen zu charakterisieren. Solche Unterschiede werden z.B. durch die Isotopenfraktionierung beim Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre bestimmt (Charles et al., 1993; Lynch-Stieglitz et al., 1995), wohingegen Phosphat und Cadmium vom Gasaustausch nicht betroffen werden. Unterschiede im Verteilungsmuster von  $\delta^{13}\text{C}$ , Phosphat und Cadmium können also teilweise auf thermodynamischen Gleichgewichtsprozessen im Bereich von Wassermassenbildungsgebieten beruhen, woraus sich Rückschlüsse auf Umweltbedingungen ziehen lassen. Darüber hinaus ist das Verhältnis  $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}:\text{Cd}:\text{P}$  in organischem Material nicht zwingend konstant, und es treten regional unterschiedliche Remineralisierungstiefen von Cadmium,  $\delta^{13}\text{C}$  und Phosphat auf (Boyle, 1994).



**Abbildung 2-3** Zusammenhang zwischen  $\delta^{13}\text{C}$ , Phosphat und  $\text{Cd}_w$  über Photosynthese und Remineralisierung.  $S(\text{Cd}/\text{P})$  bezeichnet das globale Cadmium:Phosphat-Verhältnis nach Boyle (1994) (siehe Abbildung 1-3). Der Wert der Faktoren ( $S(\text{Cd}/\text{P})$  und  $S(^{13}\text{C}/\text{P})$ ) wird über die Biofraktionierung von Cd und  $^{13}\text{C}$  an organischem Material vorgegeben. Die Konstanten a, b und c drücken die Diskrepanz des realen Systems zum hypothetischen nährstofffreien Zustand aus.

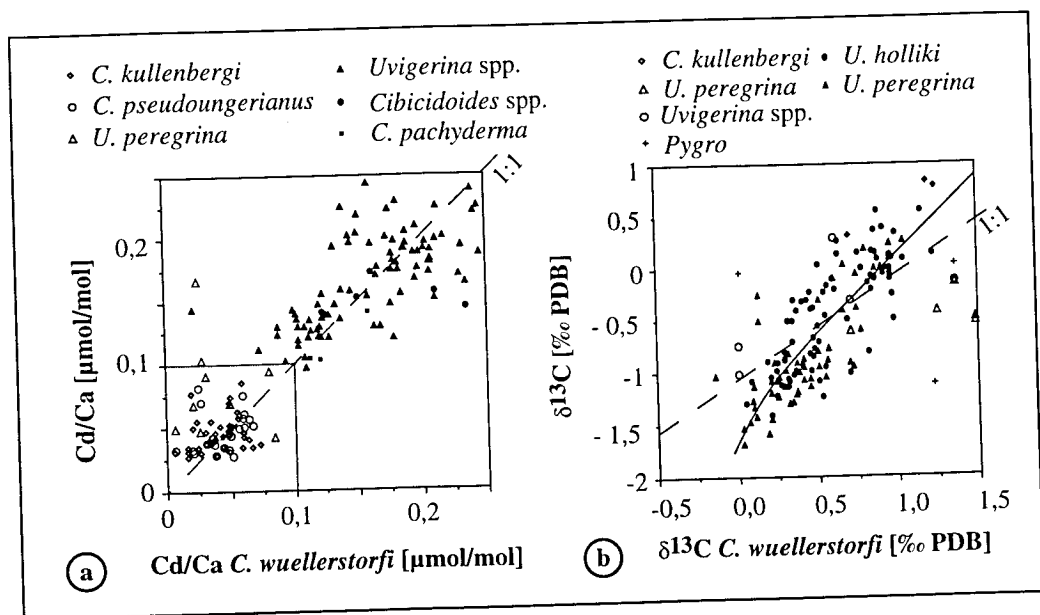
Abbildung 2-3 zeigt den Zusammenhang zwischen  $Cd_w$ ,  $\delta^{13}C$  und Phosphat. Die Beziehung der Daten zueinander wird über den photosynthetischen Aufbau von organischem Material in der photischen Zone gesteuert. Dort werden Cadmium, Phosphat und bevorzugt das leichtere Kohlenstoffisotop  $^{12}C$  dem Meerwasser entzogen. Entsprechend werden diese Komponenten bei der Remineralisierung des organischen Materials in der tieferen Wassersäule wieder freigesetzt.

### 2.1.7.4. Foraminiferen als Paläosignalträger

Foraminiferen sind in der Paläo-Ozeanologie als Proxysignalträger weithin anerkannt (Boyle und Keigwin, 1985/86; Zahn et al., 1986; Duplessy et al., 1988; Mackensen et al., 1993; Zahn und Keir, 1994; Sanyal et al., 1996; Maslin et al., 1997; Mulitza et al., 1997; Rosenthal et al., 1997). Bei der Interpretation der Proxydaten muß berücksichtigt werden, daß die Proxysignale nicht nur Paläo-Umweltbedingungen widerspiegeln, sondern auch von artenspezifischen Einflüssen bestimmt werden. Dies gilt sowohl für Isotopen- als auch für Spurenmetallsignale. Beeinflußt wird das  $\delta^{13}C$ - und  $Cd/Ca$ -Signal im Calcit der Foraminiferen im Oberflächenwasser und der durchmischten Zone durch Primärproduktion und organischen Kohlenstofffluß, im Tiefen- und Bodenwasser durch den Abbau organischen Materials und sekundäre Calcitfällung (Altenbach und Sarnthein, 1989). Schließlich können postsedimentäre Prozesse wie Bioturbation und Abbau organischen Materials die Signale verändern (Rosenthal et al., 1995; Boyle und Rosenthal, 1996). Da benthische Foraminiferen im Sediment in der Regel in nur geringer Anzahl vorhanden sind und einzelne Arten entlang von Sedimentkernen selten kontinuierlich auftreten, muß für die Isotopen- und Spurenelementanalyse oftmals abwechselnd auf unterschiedliche Arten zurückgegriffen werden.

Daher ist eine Überprüfung, inwieweit unterschiedliche Foraminiferenarten die  $Cd_w$ - und  $\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Signale der lokalen Wassermassen wiedergeben, unerlässlich, um die paläo-ozeanographische Interpretation auf eine sichere Basis zu stellen. Hier zeigt der Vergleich des benthischen  $Cd/Ca$ - und  $\delta^{13}C$ -Signals Unterschiede in der artspezifischen Datenverteilung. Die Streuung der  $Cd/Ca$ -Werte in Abbildung 2-4 um die 1:1-Gerade läßt keine systematischen Abweichungen erkennen, wohingegen das  $\delta^{13}C$ -Signal von *Uvigerina* spp. systematisch leichter ist als das von *C. wuellerstorfi*. Der Zusammenhang der  $\delta^{13}C$ -Werte von *C. wuellerstorfi* und *Uvigerina* spp. ist nicht linear, sondern abhängig vom organischen Kohlenstofffluß (Zahn et al., 1986; McCorkle und Klinkhammer, 1991; Mackensen et al., 1993). Eine Erklärung hierfür bietet der epibenthische Lebensraum von *C. wueller-*

*storfi*, die auf Erhöhungen (kleine Äste etc.) über der Sedimentoberfläche und somit der organkreichen 'Flufflayer' lebt und so das Bodenwassersignal ungestört aufzeichnet. *Uvigerina* spp. hingegen ist eine im flachen oberen Sedimentbereich lebende endobenthische Art und unterliegt somit mehr dem Einfluß der Remineralisierung von organischem Kohlenstoff auf das  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Signal im Porenwasser (Altenbach und Sarnthein, 1989). Darüber hinaus stellt sich die Frage, inwieweit das Paläosignal im Calcit korrekt gespeichert wird und ob nach der Einbettung ins Sediment das Signal im Kalkgehäuse noch diagenetischen Veränderungen unterliegt, z.B. durch Carbonatüberzüge verändert wird (Boyle, 1983).



**Abbildung 2-4** Streuung der Cd/Ca- (a) und  $\delta^{13}\text{C}$ - (b) Werte verschiedener benthischer Foraminiferenarten zu den Werten von *C. wuellerstorfi* um die 1:1-Korrelation. In (a) bezeichnen die offenen Symbole Cd/Ca-Werte aus dieser Arbeit, Datenpunkte mit ausgefüllten Symbolen bezeichnen Cd/Ca-Werte aus Boyle (1992). In (b) kennzeichnen Kreuze und Datenpunkte mit offenen Symbolen  $\delta^{13}\text{C}$ -Meßwerte verschiedener Foraminiferenarten gegen Bodenwasser  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  aus McCorkle et al. (1990), Datenpunkte mit ausgefüllten Symbolen kennzeichnen Meßwerte aus Zahn (1986).

Da sich die einzelnen benthischen Foraminiferenarten in ihren Isotopensignalen ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) (Zahn et al., 1986; Duplessy et al., 1988) voneinander unterscheiden, ist die Vermutung naheliegend, daß artspezifische Unterschiede auch bei den Cd/Ca-Signalen eine Rolle spielen. Boyle (1992) führte an mehreren Sedimentkernen Parallelanalysen an *Uvigerina* spp., *Cibicidoides* spp., *C. wuellerstorfi* und *C. pachyderma* durch (geschlossene Symbole in Abb. 2-4), um die Cd/Ca-Daten auf mögliche artspezifische 'Vitaleffekte' hin zu testen. Die Werte streuen unsystematisch um die 1:1-Korrelationsgerade, d.h. sie liefern keinen Hinweis auf systematische Abweichungen, sodaß 'Vitaleffekte' bei der Interpretation der Daten vernachlässigt werden können.

## **2.2. Cd-ANALYSE AN WASSERPROBEN VOM WESTIBERISCHEN KONTINENTALHANG**

### **2.2.1. Stationen und Probenauswahl**

Während der Meteorfahrt M39/1 (18.04. - 12.05. 1997) wurden im Golf von Cadiz und am portugiesischen Kontinentalhang mit Hilfe von GoFlo-Wasserschöpfern und CTD-Niskinflaschen Wasserproben für die Isotopen-, Spurenmetall- und Nährstoffanalyse genommen. Bei den GoFlo-Schöpfern handelt es sich um speziell zur Entnahme von Wasserproben für die Spurenmetallanalyse entwickelte Wasserschöpfer aus PVC. Die Schöpfer passieren geschlossen die algenreiche obere Wassersäule (ca. 15 m) und öffnen dann über ein Druckventil. Beim weiteren Absinken werden sie von Meerwasser durchspült. Der Schließmechanismus der Schöpfer wird in der anhand von T-S-Profilen (CTD-Profile) vordefinierten Tiefe über Fallgewichte ausgelöst. Die kontaminationsfreie Entnahme von Wasserproben aus den Schöpfern wird durch zwei Teflonhähne ermöglicht, über die der Wasserablauf sowie Druckausgleich durch Zufuhr von Stickstoff geregelt wird. An Bord von F.S. Meteor wurden die Wasserproben in 1 l PP Flaschen gefüllt und mit oberflächendestillierter Salpetersäure angesäuert ( $\text{pH} \leq 2$ ). Aus jedem GoFlo-Schöpfer wurde eine filtrierte und eine unfiltrierte Probe zur Spurenmetallanalyse entnommen sowie eine 50 ml Probe zur Phosphatanalyse. Das Umfüllen der Proben in die PP-Flaschen sowie die Filtration mit einer Druckfiltrationsapparatur aus Polycarbonat (Satorius SM 16511) erfolgte unter einer Clean-Bench. Zur Filtration wurden gereinigte, in Petrischalen aus Polycarbonat aufbewahrte 0,4  $\mu\text{m}$  Polycarbonat-Membranfilter (Nuclepore) verwendet. Da die Tiefenpositionen der GoFlo-Schöpfer nur anhand der Seillänge festgelegt werden konnten, wurde aus dem tiefsten Schöpfer zusätzlich eine Probe zur Salzgehaltsbestimmung abgefüllt, um über den Vergleich mit dem Salzgehaltsprofil der CTD-Sonde die tatsächliche Tiefenposition des untersten Schöpfers verifizieren zu können.

Zum Vergleich wurden an einer der Stationen aus drei Tiefen parallel zu den GoFlo-Schöpfern Wasserproben aus den Niskinflaschen der CTD entnommen. Bei den CTD-Niskinflaschen handelt es sich ebenfalls um PVC-Schöpfer, die an der Rosette befestigt sind, die jedoch im offenen Zustand die gesamte Wassersäule passieren. Dabei können an Bord Temperatur-, Salzgehalts- und Sauerstoffprofile der Wassersäule direkt beobachtet und die Probenahmetiefen festgelegt werden. Die Flaschen sind in der Regel mit einfachen Druckausgleichsschrauben ausgestattet, durch die bei der Entnahme der Wasserproben an Deck die umgebende Luft in den Wasserschöpfer einströmt. Aus den CTD-Flaschen wurden nur unfiltrierte Wasserproben entnommen, die wie die GoFlo-Wasserproben in vor-

gereinigte 1 l PP Flaschen gefüllt und mit oberflächendestillierter Salpetersäure angesäuert wurden. Alle Flaschen wurden nach dem Füllen mit Parafilm versiegelt, in Schlauchfolie eingeschweißt und bei + 4 °C bis zur Analyse gelagert.

Zur Anbindung der Spurenmetall- und Isotopensignale aus holozänen Proben der Sedimentkerne SO75-26KL und MD95-2039 an die Wassersäule wurden an denselben Probenlokalationen (Stationen M39035 und M39065) Wasserproben genommen. Die analysierten GoFlo- und CTD-Proben sind in Tabelle 2-4 aufgelistet.

Tabelle 2-4 Geographische Lage und Wassertiefe der bearbeiteten Wasserproben.

Station	Wassertiefe	geographische Lage		Schöpfungstiefen in m (GoFlo (G), CTD)
M39015-2	968 m	36°14,24' N	7°43,83' W	374; 622, 702, 792, 938 G
M39021-2	900 m	36°36,47' N	8°14,28' W	860; 875 G
M39035-2	1083 m	37°49,36' N	9°30,23' W	352; 601; 630; 675; 923; 1059 G
M39065-2	3378 m	40°34,77' N	10°20,96' W	400; 800; 1800; 2600; 3120; 3330 G
M39065-1	3378 m	40°34,77' N	10°20,96' W	3374; 3148; 2999 - CTD

### 2.2.2. Aufarbeitung und Analyse

Die Aufbereitung und Analyse der Wasserproben wurden im Labor der Abteilung für Meereschemie am Institut für Meereskunde (IfM) in Kiel in Zusammenarbeit mit Herrn Streu und Dr. Kremling durchgeführt. Die Analyse erfolgte mittels Komplexbildung und Anreicherung, wozu jeweils 300 ml der Wasserprobe in einen FEP Scheidetrichter überführt, mit Ammoniumhydrogencitrat (10%ig) gepuffert und mit Ammoniak auf pH 4-6 eingestellt wurden (die dazu benötigte Menge an Ammoniak wurde anhand einer Vorprobe von 50 ml bestimmt). Nach Zugabe von 1 ml 1%iger APDC/DDDC wurde die Probe geschüttelt und mit 15 ml Freon versetzt, wieder geschüttelt und 10 Minuten absitzen gelassen. Die Freonphase wurde unter einer Clean-Bench in einen PTFE-Becher überführt und die Probe nochmals mit 15 ml Freon ausgeschüttelt. Die vereinigten Freonphasen wurden sodann unter der IR-Lampe eingedampft und der Metallcarbamatkomplex durch zweimalige Zugabe von je 100 µl Salpetersäure zerstört. Die Säure wurde abgeraucht und der Rückstand in 1 ml Salpetersäure aufgenommen und in AAS-Probenbehälter überführt. Eine der Proben wurde zur Bestimmung des Blindwertes wiederum mit 1 ml 1%iger APDC/DDDC versetzt und mit 30 ml Freon ausgeschüttelt, das Freon eingedampft, der Komplex zerstört. Die Probe wurde sodann in Salpetersäure aufgenommen und in den



AAS-Probenbehälter überführt. Anschließend wurde an allen Proben der Cadmiumgehalt gemessen, wobei an einigen Proben Doppelbestimmungen durchgeführt und zusätzlich Kupfer, Zink und Eisen bestimmt wurden. Der Vergleich dieser Metallgehalte sollte dazu dienen, Hinweise auf eine mögliche Kontamination während und nach der Probenahme zu liefern. So sollte z.B. der Metallgehalt der filtrierten Proben deutlich geringer sein als der unfiltrierter Proben, die noch metallhaltige Schwebstoffe etc. enthalten können. Außerdem sind die Cu-, Fe- und Zn-Gehalte im offenen Atlantik niedriger als in Küstennähe und sowohl im Mittelmeerwasser als auch in den spanischen Küstengewässern deutlich erhöht (Boyle et al., 1985; van Geen et al., 1988; van Geen et al., 1991).

### 2.2.3. Berechnung eines Verteilungskoeffizienten zwischen den Cd/Ca-Werten in Foraminiferen und dem umgebenden Meerwasser

An den Stationen, an denen sowohl Sedimentkerne als auch Wasserproben bearbeitet wurden, kann mit Hilfe der bereits in Gleichung (2-1) angeführten Formel ein gemessener Verteilungskoeffizient  $D_{d(gem)}$  bestimmt und mit dem empirisch ermittelten  $D_{d(emp)}$  Verteilungskoeffizienten verglichen werden. An diesen Stationen kann weiterhin ein Vergleich der über verschiedene Verfahren ermittelten Verteilungskoeffizienten gezogen werden. Die Normierung der Cd/Ca-Werte auf den 'global mittleren Ca-Gehalt' im Meerwassers von  $4,12 \cdot 10^2$  mg/l führt hier zu ersten minimalen Abweichungen. Da die Ermittlung von Cd-Gehalten zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten häufig anhand gemessener Phosphatwerte ( $D_{d(ger)}$  ( $P_{gem}$ )) oder anhand interpolierter LEVITUS-Werte ( $D_{d(ger)}$  ( $P_{ber}$ )) (jeweils über die globale Cd:P-Korrelation (Boyle, 1994)) erfolgt, wurde auch nach diesen Verfahren ein  $D_d$  bestimmt und mit den anderen verglichen. An den Sedimentkern-Stationen, für die keine Oberflächenproben aus Kastengreifern vorhanden waren, wurden Foraminiferenproben aus den obersten Sedimenten zum Vergleich genommen.

Zur Berechnung der in der vorliegenden Dissertation ermittelten und diskutierten glazialen  $Cd_w$ -Werte wurden die anhand holozäner benthischer Cd/Ca-Verhältnisse und heutiger  $Cd_w$ -Werte (Danielsson et al., 1985) ermittelten Verteilungskoeffizienten zugrunde gelegt. An zwei der Sedimentkernpositionen (SO75-26KL und MD95-2039) konnte der Verteilungskoeffizient jedoch anhand gemessener Cadmium- und Calciumgehalte bodennaher Wasserschichten berechnet werden. Des weiteren konnten zur Ermittlung speziell dieser Verteilungskoeffizienten keine Oberflächensedimente beprobt werden, sodaß auf holozäne Bereiche der Sedimentkerne zurückgegriffen wurde. Hingegen konnten aus dem Cd/Ca-Verhältnis benachbarter Oberflächensedimente und Wasserproben Verteilungskoeffizien-

ten ermittelt werden, die mit den empirischen und den an holozänen Sedimentabschnitten ermittelten verglichen wurden.

#### 2.2.4. Cadmium:Phosphat-Korrelation der Wasserproben

Um abschätzen zu können, wie gut die globale Cadmium:Phosphat-Korrelation an Wasserproben aus dem MOW und dem darunter befindlichen NACW und NADW anwendbar ist, wurde anhand der Cadmium- und Phosphatkonzentrationen der Wasserproben eine eigene Cd:P-Korrelation ermittelt. Über diese Beziehung wurden sodann die gemessenen Cadmiumkonzentrationen in Phosphatgehalte umgerechnet und mit den anhand der Boyle'schen Cd:P-Korrelation errechneten Werten und den gemessenen Phosphatkonzentrationen verglichen. In Abbildung 2-5 sind die gemessenen Cadmium- und Phosphatkonzentrationen (5a und 5b) aufgetragen, sowie die anhand der beiden Korrelationen berechneten Phosphatgehalte (5c und 5d). Zusätzlich ist die Differenz der berechneten zu den gemessenen Phosphatgehalten in Abhängigkeit der gemessenen Phosphatkonzentration aufgetragen (5e). Die anhand der Boyle'schen Korrelation ermittelten Phosphatgehalte unterschätzen in der Regel die gemessenen Konzentrationen; die anhand der eigenen Korrelation ermittelten Werte überschätzen die gemessenen Konzentrationen im phosphatärmeren Bereich von  $< 0,8 \mu\text{mol/l}$  und unterschätzen sie bei Konzentrationen von  $> 0,86 \mu\text{mol/l}$ .

Die Berechnung dieser 'regionalen Cd:P-Korrelation' ergibt sich aus der Bestimmung von Cadmium- und Phosphatkonzentrationen an 22 Wasserproben aus Wassertiefen zwischen 352 m und 3378 m, die vom portugiesischen Kontinentalhang und aus dem Golf von Cadiz stammen. Um die Ergebnisse aus den Cd/Ca-Messungen an benthischen Foraminiferen unterschiedlicher geographischer Positionen und Wassertiefen besser miteinander vergleichen zu können, wurde bei den Berechnungen von Paläophosphatgehalten immer die Boyle'sche Korrelation verwendet.

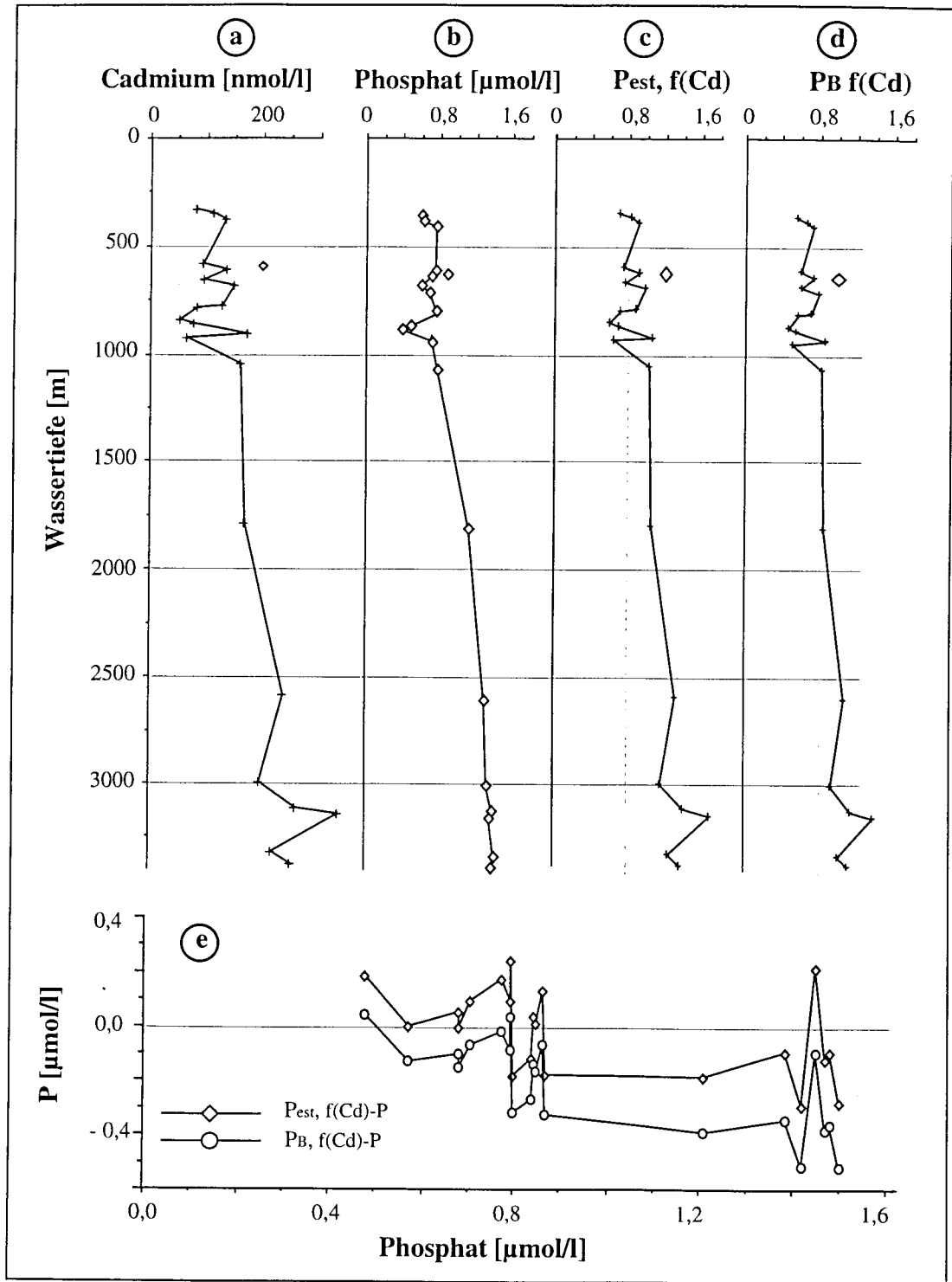


Abbildung 2-5 Profil der an den während M39/1 genommenen Wasserproben gemessenen Cadmium- (a) und Phosphatkonzentrationen (b). Anhand dieser Meßwerte wurde eine Cd:P-Korrelation ermittelt und die gemessenen Cadmiumkonzentrationen (a) in Phosphatgehalte (Pest, f(Cd)) umgerechnet (c). In (d) sind die anhand der globalen Korrelation von Boyle (1994) aus (a) berechneten Phosphatgehalte aufgetragen (PB, f(Cd)). Die Differenz der so berechneten Phosphatgehalte (c) und (d) von der gemessenen Phosphatkonzentration (b) (Pest, f(Cd)-P, bzw. PB, f(Cd)-P) ist in (e) dargestellt.

### 3. ERGEBNISSE

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden Cd/Ca- und Mn/Ca-Bestimmungen an benthischen Foraminiferengehäusen durchgeführt, sowie Cd-, Ca- und Phosphatanalysen an korrespondierenden Wasserproben. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Spurenmetall- und Isotopenanalysen unterschiedlicher benthischer Foraminiferenarten dargestellt. Sie erfolgten entlang von Sedimentkernen aus dem Nordatlantik und an Oberflächenproben des portugiesischen Kontinentalhanges. Dann folgen die Ergebnisse der Cd-, Ca-, Phosphat- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen an Wasserproben aus dem Golf von Cadiz und vor Portugal. Daraus wurden Verteilungskoeffizienten von Cd/Ca in Foraminiferengehäusen zu Cd/Ca im Meerwasser ( $D_d$ ) berechnet, die von den empirisch ermittelten (Boyle, 1992) abweichen. Diese Abweichung ist bedingt durch die Verwendung von globalisierten Daten und Datenverhältnissen, wobei regionale Effekte nicht mehr berücksichtigt werden können. Da tatsächliche Meßwerte jedoch nur begrenzt verfügbar sind, müssen diese häufig über globale Werte und Korrelationen errechnet werden. Um die Zuverlässigkeit der globalisierten Daten zu überprüfen, wurden die Verteilungskoeffizienten sowohl aus den gemessenen Cd/Ca-Verhältnissen von Foraminiferengehäusen und Wasserproben, als auch über globale Korrelationen der Wasserwerte berechnet. Letzteres erfolgte zunächst, indem die Cd-Werte zum globalen Ca-Mittelwert von  $4,2 \cdot 10^2 \text{ mg/l}$  (Broecker und Peng, 1982) ins Verhältnis gesetzt und daraus Verteilungskoeffizienten  $D_d$  ermittelt wurden. Phosphatgehalte im Meerwasser sind analytisch einfacher und schneller zu bestimmen als Cd-Gehalte (Grasshoff et al., 1983), was erklärt, daß hier erheblich mehr Daten vorhanden sind. In einem weiteren Schritt wurde deshalb die globale Cd:P-Korrelation verwendet, um Phosphatwerte in Cd-Gehalte umzuwandeln und daraus wiederum Verteilungskoeffizienten zu ermitteln (Boyle, 1988; Boyle, 1992). Dazu wurden die an den Wasserproben gemessenen Phosphatkonzentrationen verwendet, sowie Phosphatwerte, die über eine Interpolation von LEVITUS-Daten und eine auf dieser Interpolation basierenden Abschätzung von Bodenwasserwerten (frdl. pers. Mitteilung, M. Maas) ermittelt wurden.

#### 3.1. Cd/Ca IN FORAMINIFERENPROBEN

An 27 Stationen wurden 1093 Analysen an den verschiedenen benthischen Foraminiferenarten der Sedimentproben durchgeführt, die Datenlisten sind in Tabelle 3-1 und im Anhang aufgelistet. Die Analysen wurden bevorzugt an *Uvigerina* spp. durchgeführt, da diese Art über ein massives Calcitgehäuse verfügt und sich mit 10-20 Exemplaren pro Probe Dop-

pel- oder Dreifachanalysen durchführen lassen. Dagegen konnte bei Proben mit *C'doides wuellerstorfi*, *C'doides kullenbergi*, *C'doides pseudoungerianus* und *Cibicides lobatulus* aufgrund der geringen Calcitmasse dieser Arten bei 10-20 Exemplaren pro Probe nur eine Einzel- oder Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Tabelle 3-1 zeigt eine Auflistung der verschiedenen, für diese Dissertation relevanten insgesamt 1063 Cd/Ca-Messungen an 17 unterschiedlichen Positionen.

Tabelle 3-1 Statistik der Cd/Ca-Analysen, sortiert nach Sedimentkern-Stationen.

Station	Gerät *	Anzahl der Analysen	Anzahl der Sedimentproben	Foraminiferenart (125 - 250 µm)
SO75-26	KOL	215	104	<i>Uvigerina</i> spp.
SO75-6	KOL	3	3	<i>Uvigerina</i> spp.
		9	5	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
		4	3	<i>C'doides wuellerstorfi</i>
PO200 10-1-1	GKG	1	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>U. bifurcata</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'des lobatulus</i>
PO200 10-3-1	GKG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i> gefärbt
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
PO200 10-6-1	GKG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
SO83-1	GKG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. peregrina</i>
SO83-4	GKG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. peregrina</i>
SO83-7	GKG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. peregrina</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
SO83-10	GKG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
SO75-13	KG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
SO75-25	KG	2	1 Oberflächenprobe	<i>U. mediterranea</i>
		1	1 Oberflächenprobe	<i>U. peregrina</i>
SO75-30	KG	1	1 Oberflächenprobe	<i>U. peregrina</i>
		2	1 Oberflächenprobe	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
SO82-05	KAL	3	3	gemischt **
		20	17	<i>C'doides wuellerstorfi</i>
		14	14	<i>C'des lobatulus</i>
		9	6	<i>Uvigerina</i> spp.
		16	14	<i>Bulimina striata mexicana</i>
M23414	KAL	134	48	<i>C'doides wuellerstorfi</i>
		29	11	<i>C'doides kullenbergi</i>
		13	10	<i>Uvigerina</i> spp.
M16004	KOL	113	65	<i>C'doides kullenbergi</i>
		101	44	<i>C'doides pseudoungerianus</i>
		36	19	<i>U. peregrina</i>
		83	54	<i>C'doides wuellerstorfi</i>
MD95 2039	KOL	46	41	<i>C'doides wuellerstorfi</i>
		10	5	<i>C'doides kullenbergi</i>
		66	47	<i>Uvigerina</i> spp.
M 16017	KOL	100	1	<i>U. mediterranea</i>

(\*GKG: Großkastengreifer, KG: Kastengreifer, KAL: Kastenlot, KOL: Kolbenlot)

(\*\* gemischte Probe von *Cibicidoides* spp. und *Uvigerina* spp.)

Ein Vergleich der Analysenergebnisse bezüglich unterschiedlicher Foraminiferenarten zeigt, daß die epibenthischen Arten *C'des lobatulus* und *C. wuellerstorfi* mit 54 bzw. 33 % fehlerhafter Analysen deutlich fehleranfälliger sind als die endobenthische Art *Uvigerina* spp. (25 %) und die epibenthisch lebenden Arten *C. pseudoungerianus* und *C. kullenbergi* (jeweils 7 %). Nach neueren Erkenntnissen leben letztere flach endobenthisch (frdl. pers. Mitteilung, J. Schönfeld; Schönfeld, 1997), was die Theorie unterstützt, daß endobenthische Arten das  $Cd_w$ -Signal ungestörter aufzeichnen. Unter der Bezeichnung 'fehlerhafte Analysen' sind hier Proben zusammengefaßt, deren Mn/Ca-Verhältnis 'zu hoch' ist ( $Mn/Ca > 150 \mu\text{mol/mol}$ ), was auf eine Verfälschung des Cd/Ca-Signals durch einen Überzug aus sekundärem Calcit schließen läßt (Boyle, 1983). Weitere 'fehlerhafte Proben' sind solche mit einem übermäßig hohen Cd/Ca-Verhältnis, bei denen der Verdacht einer Kontamination während des Reinigungsprozesses naheliegt. Bei diesen Proben handelt es sich zumeist um Proben, die während der Reinigung fast vollständig weggelöst wurden und häufig um solche mit einer Einwaage von weniger als 0,2 mg.

Auffällig ist bei der genaueren Betrachtung der fehlerhaften Analysen an den epibenthisch lebenden Arten *C. wuellerstorfi*, *C. pseudoungerianus* und *C. kullenbergi*, daß mehr als zwei Drittel der 'Fehlmessungen' mit zu hohen Mn/Ca-Verhältnissen einhergehen, wohingegen die 'Fehlmessungen' an den endobenthisch lebenden Arten *Uvigerina* spp., *U. peregrina* und *U. mediterranea* zu weniger als einem Drittel mit zu hohen Mn/Ca-Verhältnissen assoziiert sind.

Tabelle 3-2 Übersicht der 'Fehlmessungen' an den unterschiedlichen Foraminiferenarten unter Berücksichtigung des nach Boyle (1983) festgelegten Mn/Ca-Verhältnisses, welches bei Werten von  $> 150 \mu\text{mol/mol}$  auf eine nicht vollständige Lösung von Mn- und Cd-angereicherten Sekundärüberzügen hinweist.

Foraminiferenarten	Lebensraum	Anzahl analysierter Proben	% davon fehlerbehaftet	% der fehlerbehafteten mit $Mn/Ca > 150 \mu\text{mol/mol}$
<i>C'des lobatulus</i>	epibenthisch	26	54	36
<i>C'doides wuellerstorfi</i>	epibenthisch	294	33	79
<i>B. striangulata mexicana</i>	endobenthisch	16	25	-
<i>Uvigerina</i> spp	endobenthisch	318	25	26
<i>U. peregrina</i>	endobenthisch	43	21	11
<i>U. mediterranea</i>	endobenthisch	113	18	-
<i>C'doides pseudoungerianus</i>	epibenthisch	124	7	66
<i>C'doides kullenbergi</i>	epibenthisch	153	7	80

Zur Langzeitkontrolle der Meßwerte wurden bei jedem Probensatz Unterproben eines 'Foraminiferenstandards' mitbearbeitet. Von insgesamt 100 Unterproben waren 83 Messungen nicht fehlerbehaftet. Aus diesen Messungen ergibt sich ein Cd/Ca-Mittelwert von  $0,055 \mu\text{mol/mol}$  mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 0,015 \mu\text{mol/mol}$ . Innerhalb dieser Fehlergrenze liegen 69 % aller Meßwerte, die relative Standardabweichung beträgt

$\sigma_r = 0,278$ . (Rauscher et al., 1986). Eine relative Standardabweichung von 28 % liegt im Bereich der von Boyle (1995) ermittelten relativen Standardabweichungen an Foraminiferenproben, die 13 % ( $\sigma = 0,023 \mu\text{mol/mol}$ ), 21 % ( $0,029 \pm 0,006 \mu\text{mol/mol}$ ) bzw. 34 % ( $0,152 \pm 0,052 \mu\text{mol/mol}$ ) betragen. Sie kann als Ausdruck der Variabilität im Foraminiferensignal einzelner Individuen gedeutet werden, die bei der Analyse einer zunächst in Fragmente zerbrochenen und dann in Unterproben aufgeteilten Foraminiferenprobe deutlich geringer ist. Ein solches Experiment führte zu einer Standardabweichung von  $0,009 \mu\text{mol/mol}$  mit einer relativen Standardabweichung von nur noch 5 % (Boyle, 1995).

### 3.1.1. Cd/Ca- und $\delta^{13}\text{C}$ -Profile entlang von Sedimentkernen

Ziel der vorliegenden Dissertation war zunächst die Erstellung von Cd/Ca-Profilen entlang von Sedimentkernen, für die benthische  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  Kurven vorlagen. Abbildungen 3-1 bis 3-5 zeigen die hier erarbeiteten Cd/Ca-Profile zusammen mit den  $\delta^{13}\text{C}$ -Profilen und den zur stratigraphischen Einordnung verwendeten  $\delta^{18}\text{O}$ -Profilen der Kerne SO75-26KL (3-1), M16004 (3-2), MD95-2039 (3-3), M12414 (3-4) und SO82-05 (3-5). Für Kern SO75-26KL sind zusätzlich Vorkommen und Häufigkeiten an eistransportiertem Material (IRD) aufgetragen (Zahn et al., 1997).

Nach der  $\delta^{18}\text{O}$ -Stratigraphie reicht Kern SO75-26KL (3-1) zurück bis in das frühe Isotopenstadium 3 (Zahn, 1997). Die Isotopenmessungen erfolgten an *C. wuellerstorfi*, Cd/Ca wurde an *Uvigerina* spp. gemessen. Das Auftreten von eistransportiertem Material korreliert mit den Schmelzwasserereignissen ('Heinrich-Ereignissen') vor 14.000 (H1), 20.700 (H2) und 35.500 (H4; Alter in  $^{14}\text{C}$ -Jahren). Im Kohlenstoffisotopenprofil, das im Holozän einen mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $1,015 \text{‰ PDB}$ , im Glazial von  $1,556 \text{‰ PDB}$  ausweist, sind während der Schmelzwasserschübe deutliche Einbrüche von  $0,5 \text{‰ PDB}$  (H2) bis  $1 \text{‰ PDB}$  (H4) dokumentiert. Ereignis H1 fällt in den letzten glazial-interglazialen Übergang und ist im generellen Minimum von Termination I nicht deutlich als Anomalie ausgeprägt. Im Cd/Ca-Profil hingegen treten während aller drei Schmelzwasserereignisse deutliche Maxima von  $0,147 \mu\text{mol/mol}$  (H1),  $0,179 \mu\text{mol/mol}$  (H2) und  $0,143 \mu\text{mol/mol}$  (H4) auf. Der holozäne Cd/Ca-Mittelwert von  $0,047 \mu\text{mol/mol}$  ist deutlich höher als der glaziale Mittelwert von  $0,025 \mu\text{mol/mol}$ .

Entlang von Kern M16004 (3-2) wurden Cd/Ca-Messungen bis in das Isotopenstadium 6 (140.000 Jahre) durchgeführt. Im Folgenden wird jedoch nur auf die Messungen am jüngeren Abschnitt (bis 50.000 Jahre) eingegangen, für den auch die Daten der anderen Kerne

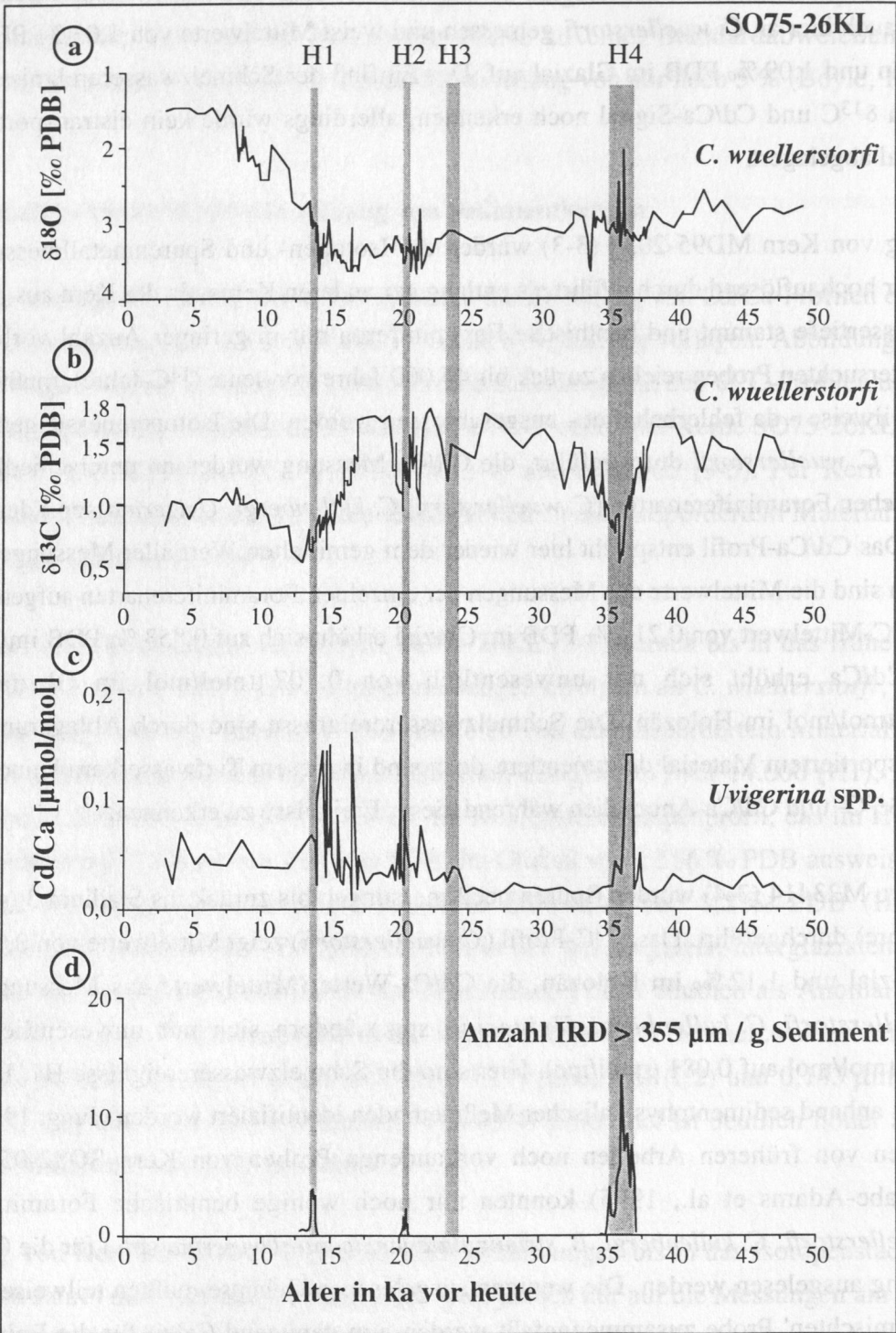
vorliegen. Der jüngere Abschnitt wurde zudem dichter beprobt als der ältere und die Spurenmetallmessungen an unterschiedlichen benthischen Foraminiferenarten (*C. wuellerstorfi*, *C. kullenbergi*, *C. pseudoungerianus*, *U. peregrina*) durchgeführt. Aufgetragen ist hier das aus allen Messungen gemittelte Cd/Ca-Profil, welches Mittelwerte von 0,037  $\mu\text{mol/mol}$  (Holozän) und 0,049  $\mu\text{mol/mol}$  (Glazial) aufweist, sowie die Mittelwerte der Messungen an unterschiedlichen Foraminiferenarten. Das Kohlenstoffisotopenprofil wurde auch hier an *C. wuellerstorfi* gemessen und weist Mittelwerte von 1,03 ‰ PDB im Holozän und 1,09 ‰ PDB im Glazial auf. Der Einfluß der Schmelzwasserereignisse läßt sich im  $\delta^{13}\text{C}$  und Cd/Ca-Signal noch erkennen, allerdings wurde kein eistransportiertes Material abgelagert.

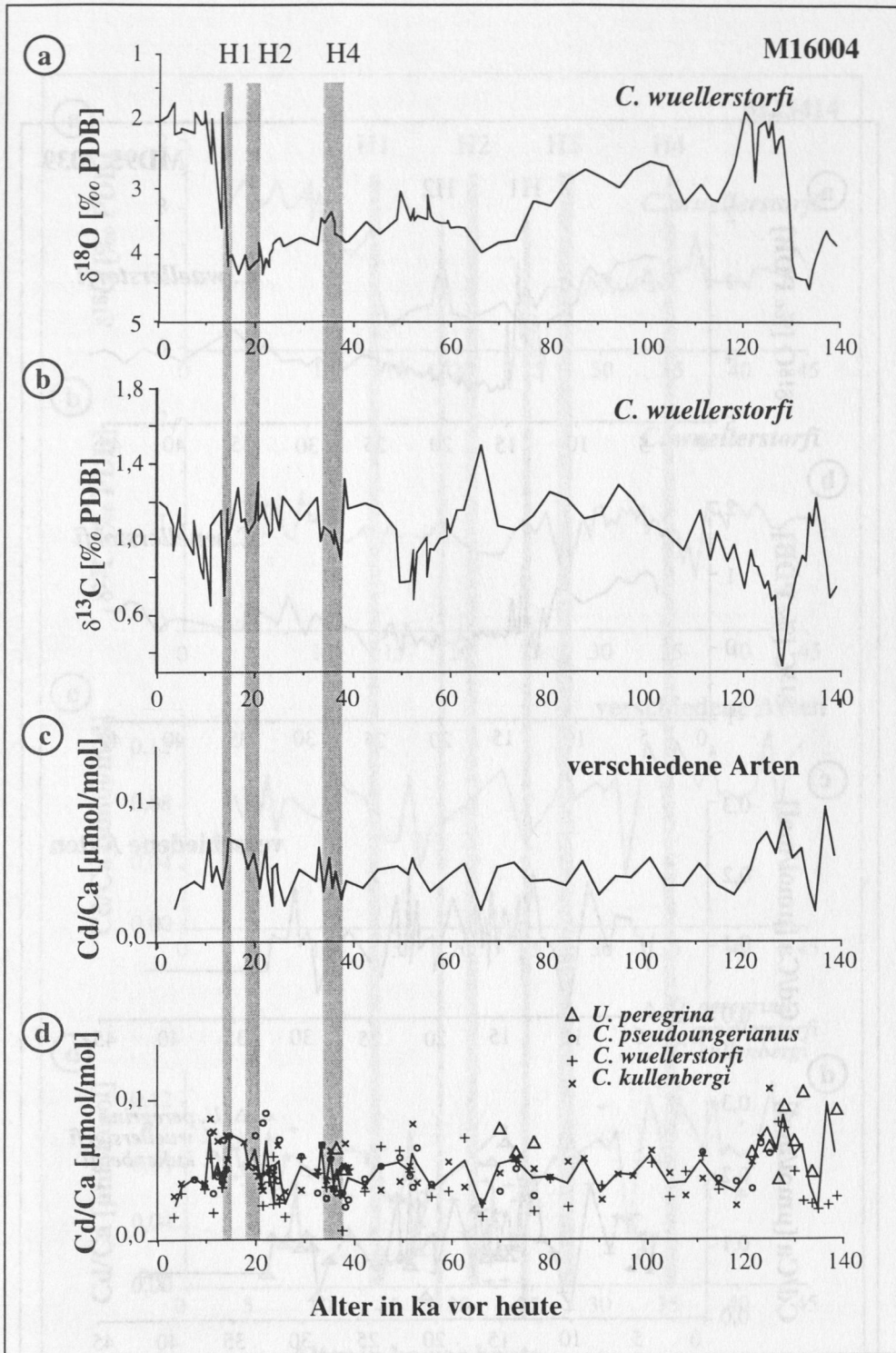
Entlang von Kern MD95-2039 (3-3) wurden die Isotopen- und Spurenmetallmessungen weniger hochauflösend durchgeführt als entlang der anderen Kerne, da der Kern aus größerer Wassertiefe stammt und benthische Foraminiferen nur in geringer Anzahl vorliegen. Die untersuchten Proben reichen zurück bis 45.000 Jahre vor heute ( $^{14}\text{C}$ -Jahre), mußten jedoch teilweise - da fehlerbehaftet - ausgeschlossen werden. Die Isotopenmessungen wurden an *C. wuellerstorfi* durchgeführt, die Cd/Ca-Messungen an unterschiedlichen benthischen Foraminiferenarten (*C. wuellerstorfi*, *C. kullenbergi*, *Uvigerina* spp.) durchgeführt. Das Cd/Ca-Profil entspricht hier wieder dem gemittelten Wert aller Messungen, zusätzlich sind die Mittelwerte aus Messungen der einzelnen Foraminiferenarten aufgetragen. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert von 0,214 ‰ PDB im Glazial erhöht sich auf 0,853 ‰ PDB im Holozän; Cd/Ca erhöht sich nur unwesentlich von 0,107  $\mu\text{mol/mol}$  im Glazial auf 0,121  $\mu\text{mol/mol}$  im Holozän. Die Schmelzwasserereignisse sind durch Ablagerung von eistransportiertem Material dokumentiert, doch sind in diesem Tiefwasserkern keine deutlichen  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Anomalien während dieser Ereignisse zu erkennen.

An Kern M23414 (3-4) wurden Spurenmetallmessungen bis zurück ins Stadium 3 (45.000  $^{14}\text{C}$ -Jahre) durchgeführt. Das  $\delta^{13}\text{C}$ -Profil (*C. wuellerstorfi*) zeigt Mittelwerte von 0,982 ‰ im Glazial und 1,12 ‰ im Holozän, die Cd/Ca-Werte (Mittelwerte aus Messungen an *C. wuellerstorfi*, *C. kullenbergi*, *Uvigerina* spp.) ändern sich nur unwesentlich von 0,089  $\mu\text{mol/mol}$  auf 0,081  $\mu\text{mol/mol}$ . Hier sind die Schmelzwasserereignisse H1, H2, H3 und H4 anhand sedimentphysikalischer Meßmethoden identifiziert worden (Jung, 1996). Aus den von früheren Arbeiten noch vorhandenen Proben von Kern SO82-05 (3-5) (Wallrabe-Adams et al., 1995) konnten nur noch wenige benthische Foraminiferen (*C. wuellerstorfi*, *C. kullenbergi*, *B. striangulata mexicana*, *Uvigerina* spp.) für die Cd/Ca-Messung ausgelesen werden. Die wenigen ausgelesenen Gehäuse mußten teilweise zu einer 'gemischten' Probe zusammengefaßt werden, um genügend Calcit für die Reinigung



und anschließende Messung zu erhalten. Nach der Bestimmung des Mn/Ca-Verhältnisses mußten viele Meßwerte verworfen werden. Die gemittelten Daten ergeben ein glaziales Cd/Ca-Verhältnis von 0,053 µmol/mol, im Holozän steigen die Werte auf 0,103 µmol/mol. Die Isotopenmessungen (glazialer Wert von 1,437 ‰, holozäner Wert von 1,347 ‰) erfolgten auch hier an *C. wuellerstorfi*.





**Abbildung 3-2 (oben)** (a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern M16004. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1, H2 und H4. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter bis 45 ka in  $^{14}\text{C}$ -ka)

**Abbildung 3-1 (links)** (a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern SO75-26KL. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1, H2, H3 und H4, von denen bis auf H3 alle durch Auftreten von eistransportiertem Material (IRD) im Sediment dokumentiert sind (d). (Alter bis 45 ka in  $^{14}\text{C}$ -ka)

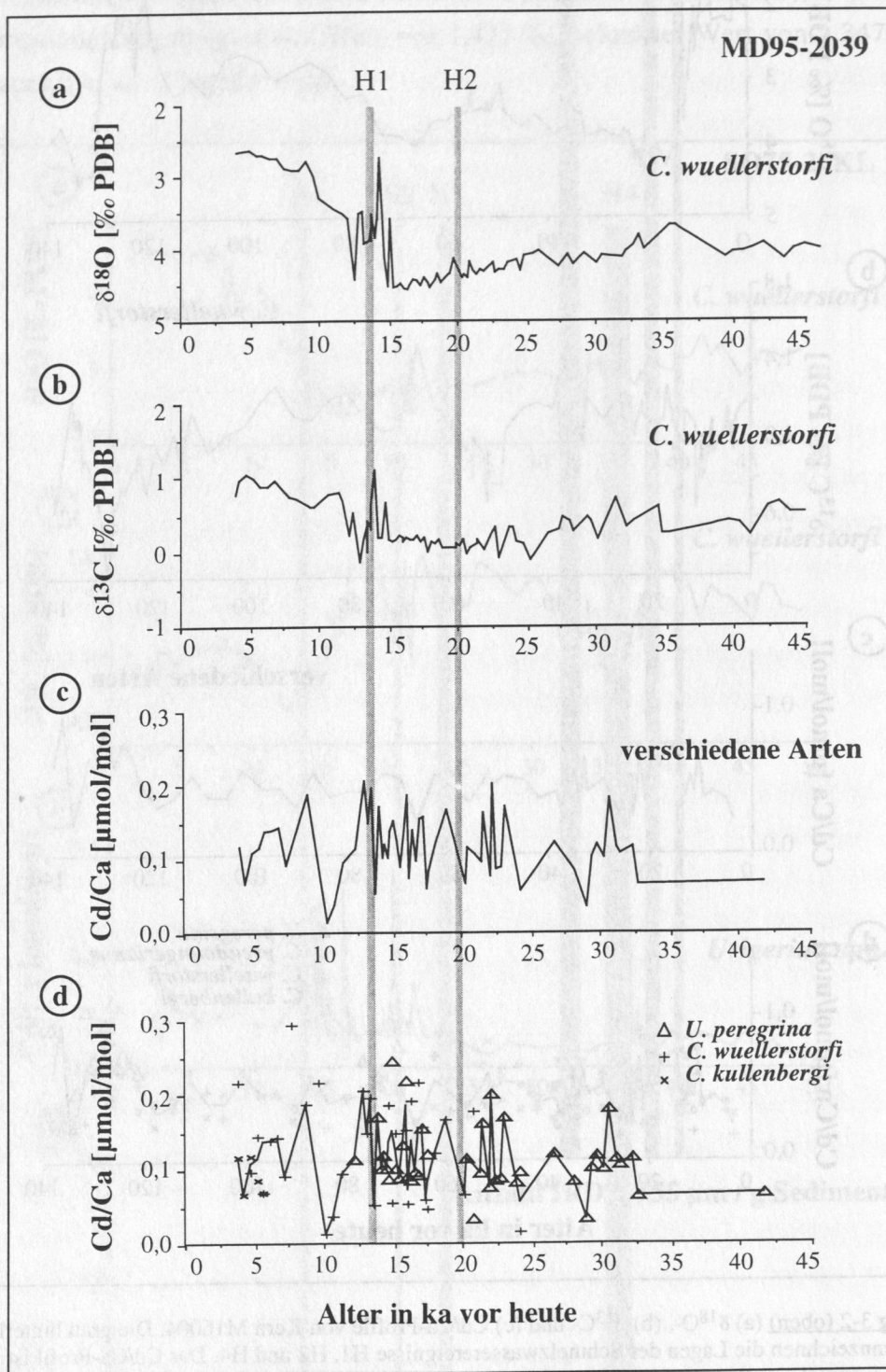


Abbildung 3-3 (a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern MD95-2039. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1 und H2. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter in  $^{14}\text{C}$ -ka)



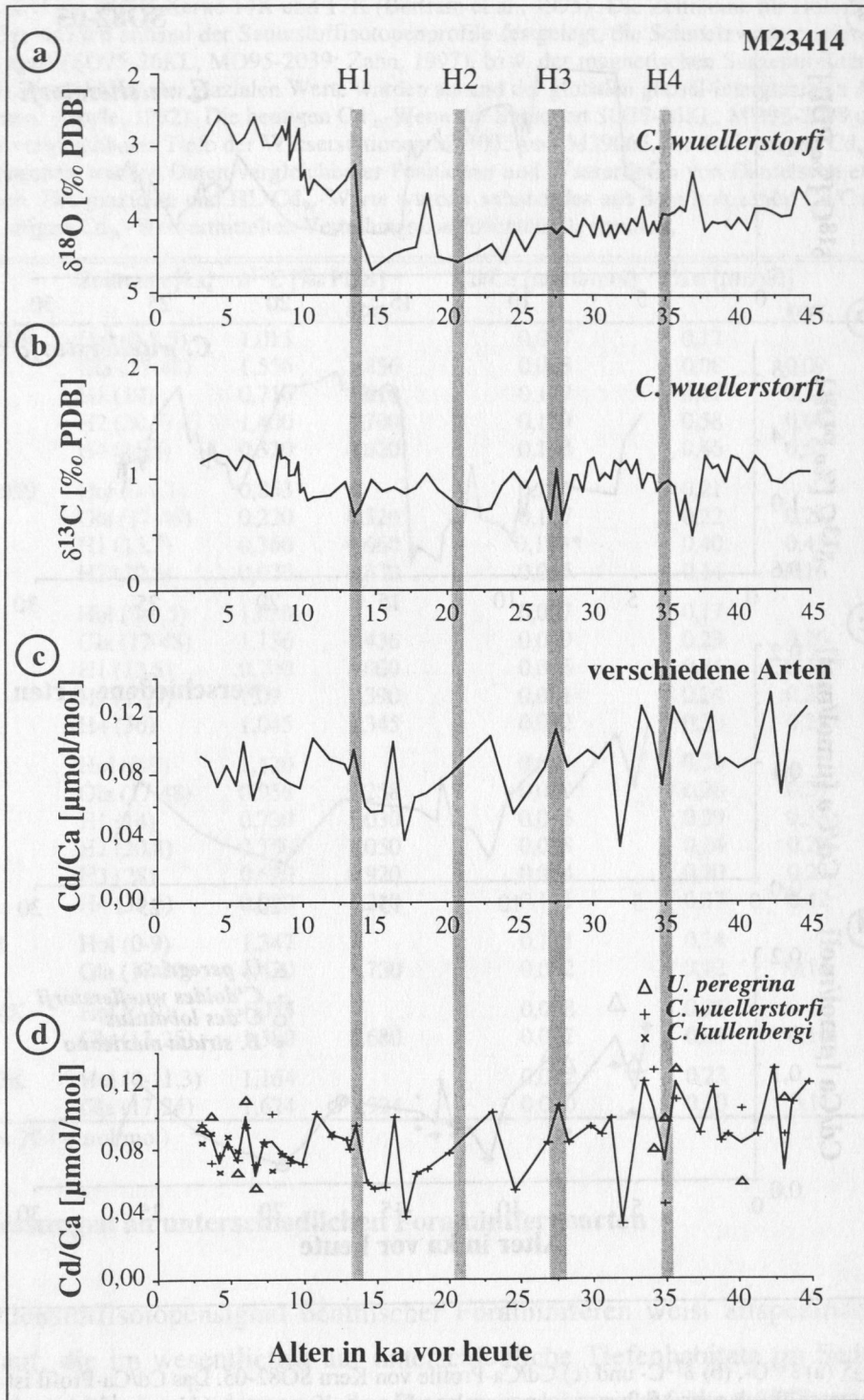


Abbildung 3-4 (a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern M23414. Die grau hinterlegten Balken kennzeichnen die Lagen der Schmelzwasserereignisse H1, H2, H3 und H4. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter in  $^{14}\text{C}$ -ka)

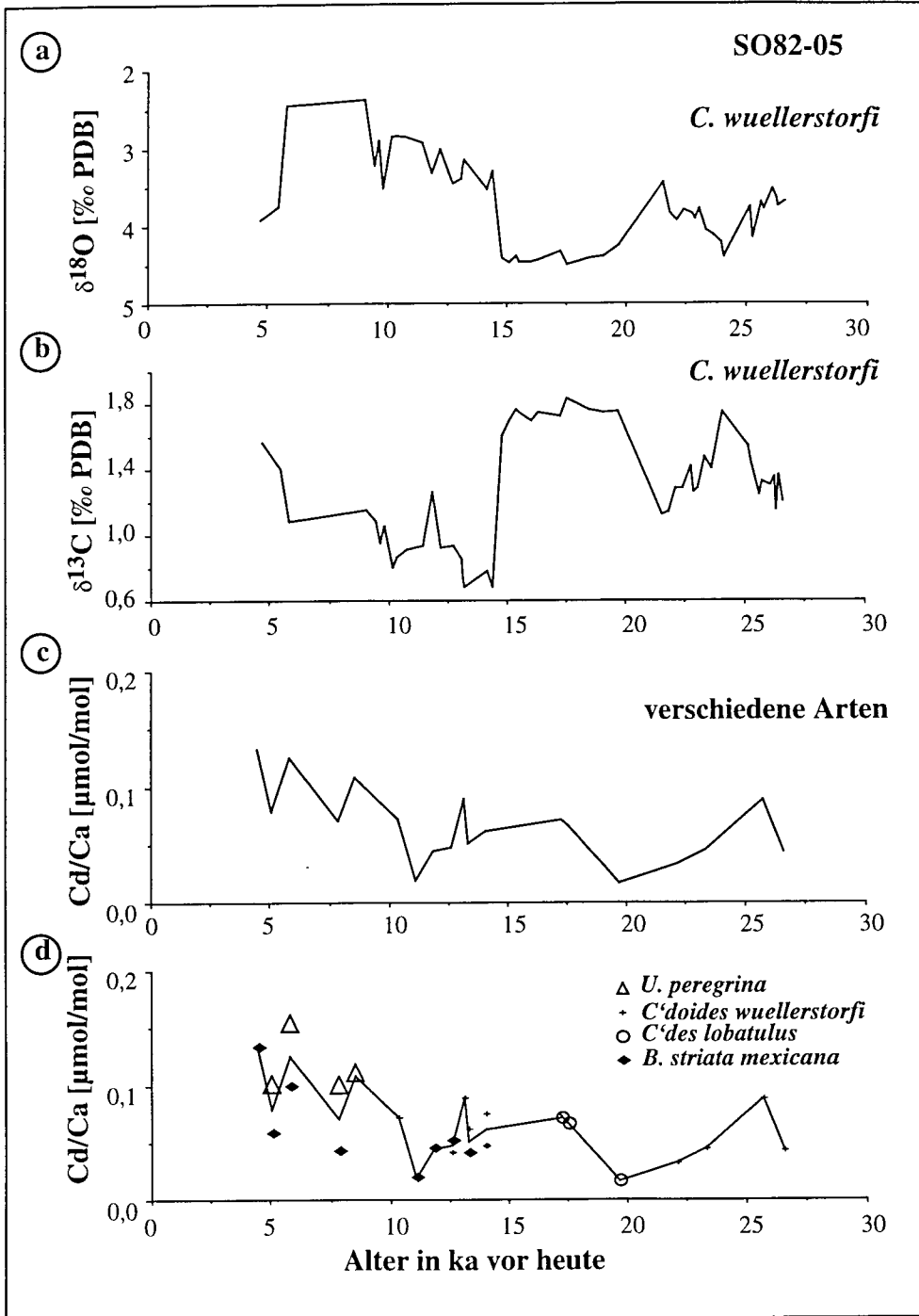


Abbildung 3-5 (a)  $\delta^{18}\text{O}$ -, (b)  $\delta^{13}\text{C}$ - und (c) Cd/Ca-Profile von Kern SO82-05. Das Cd/Ca-Profil ist in (d) nochmals aufgeschlüsselt nach Meßwerten der einzelnen Foraminiferenarten. (Alter in  $^{14}\text{C}$ -ka)

Die  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Mittelwerte für das letzte Glazial, Holozän und die Schmelzwasserereignisse H1 bis H4 sind zur Übersicht in Tabelle 3-3 aufgelistet.

Tabelle 3-3 Mittelwerte der  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Meßwerte im Glazial (Gla), bzw. Holozän (Hol). H1, H2, H3 und H4 kennzeichnen die mit den Heinrichslagen 1, 2, 3 und 4 assoziierten Schmelzwasserschübe. Mit aufgeführt sind die BOFS-Kerne 14K und 17K (Bertram et al., 1995). Die Zeiträume für Holozän (Hol) und Glazial (Gla) wurden anhand der Sauerstoffisotopenprofile festgelegt, die Schmelzwasserereignisse anhand von IRD-Lagen (SO75-26KL, MD95-2039; Zahn, 1997), bzw. der magnetischen Suszeptibilität (M23414; Jung, 1996). Korrekturen der glazialen Werte wurden anhand der globalen glazial-interglazialen Abweichung vorgenommen. (Boyle, 1992). Die heutigen  $\text{Cd}_w$ -Werte der Stationen SO75-26KL, MD95-2039 und M16004 sind Werte vergleichbarer Tiefe der Wasserstationen M39035 und M39065, für die heutigen  $\text{Cd}_w$ -Werte der anderen Stationen wurden Daten vergleichbarer Positionen und Wassertiefen von Danielsson et al., (1985) übernommen. Die glazialen und HL- $\text{Cd}_w$ -Werte wurden anhand des aus dem holozänen Cd/Ca-Verhältnis und dem heutigen  $\text{Cd}_w$ -Wert ermittelten Verteilungskoeffizienten  $D_d$  ermittelt.

Kern	Zeitraum [ka]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]		Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]	$\text{Cd}_w$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$D_d$
			korr.		korr.	
SO75-26KL	Hol (0-8,5)	1,015		0,047	0,17	3,1
	Gla (17-48)	1,556	1,856	0,025	0,08	0,09
	H1 (14)	0,710	1,010	0,147	0,47	0,54
	H2 (20,7)	1,400	1,700	0,179	0,58	0,66
	H4 (35,5)	0,320	0,620	0,143	0,46	0,52
MD95-2039	Hol (0-9,1)	0,853		0,121	0,21	4,8
	Gla (17-48)	0,220	0,520	0,107	0,22	0,25
	H1 (13,7)	0,360	0,660	0,193*	0,40	0,45
	H2 (20,5)	0,070	0,370	0,065	0,14	0,16
M16004	Hol (0-9,5)	1,030		0,037	0,17	2,1
	Gla (17-48)	1,136	1,436	0,049	0,23	0,26
	H1 (13,5)	0,700	1,000	0,066	0,31	0,35
	H2 (19,7)	1,09	1,390	0,051	0,24	0,27
	H4 (36)	1,045	1,345	0,042	0,20	0,23
M23414	Hol (0-9)	1,120		0,081	0,24	3,3
	Gla (17-48)	0,958	1,258	0,087	0,26	0,29
	H1 (14)	0,730	1,030	0,095	0,29	0,33
	H2 (20,8)	0,750	1,050	0,078	0,24	0,27
	H3 (28)	0,620	0,920	0,084	0,20	0,23
	H4 (35,6)	0,910	1,210	0,121	0,37	0,42
SO82-05	Hol (0-9)	1,347		0,101	0,24	4,2
	Gla (17-30)	1,430	1,730	0,052	0,12	0,14
BOFS 14K	Hol (0-9)	1,075		0,088	0,25	3,5
	Gla (13-25)	1,380	1,680	0,032	0,09	0,10
BOFS 17K	Hol (0-11,3)	1,164		0,072	0,23	3,1
	Gla (17-24)	1,624	1,924	0,030	0,10	0,11

(\* Mn/Ca = 204  $\mu\text{mol/mol}$ )

### 3.1.2. Messungen an unterschiedlichen Foraminiferenarten

Das Kohlenstoffisotopensignal benthischer Foraminiferen weist artspezifische Unterschiede auf, die im wesentlichen auf unterschiedliche Tiefenhabitats im Sediment und damit einhergehenden Änderungen der Porenwasserchemie beruhen (Zahn et al., 1986; McCorkle et al., 1990). Aus diesen Beobachtungen könnten entsprechende Habitateffekte auch für das Cd/Ca-Signal unterschiedlicher benthischer Foraminiferenarten mit unterschiedlichen Tiefenhabitats erwartet werden. Um solche potentiellen Habitateffekte besser fassen zu können, wurden an mehreren Proben unterschiedliche Foraminiferenarten

analysiert. Aus den hier erarbeiteten 98 Meßpunkten ergibt sich, wie in Abbildung 3-6a dargestellt, anstatt der erwarteten 1:1-Korrelation eine Steigung von 0,59. Werden nur die 51 Meßwerte von *C. wuellerstorfi* mit denen von *C. kullenbergi* verglichen, so ergibt sich eine erheblich bessere Korrelation von 0,799. Die Meßwerte lassen allerdings keine systematische Abweichung erkennen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt Boyle (1992), der ebenfalls keine systematischen Abweichungen der Cd/Ca-Verhältnisse zwischen verschiedenen epi- und endobenthischen Arten beobachten konnte. Die Erweiterung des eigenen Datensatzes mit Literaturdaten (Boyle, 1992) ergibt eine Steigung der Korrelationsgeraden aller eingetragenen 136 Meßwerte von 0,93, die damit um nur 7 % von der 1:1-Korrelation abweicht (Abbildung 3-6b). Damit erscheint eine Mittelung der Cd/Ca-Meßwerte verschiedener benthischer Foraminiferenarten, wie sie für die Kerne in den Abbildungen 3-2, 3-3, 3-4 und 3-5 durchgeführt wurde, gerechtfertigt und hinsichtlich der paläozooologischen Interpretation unproblematisch.

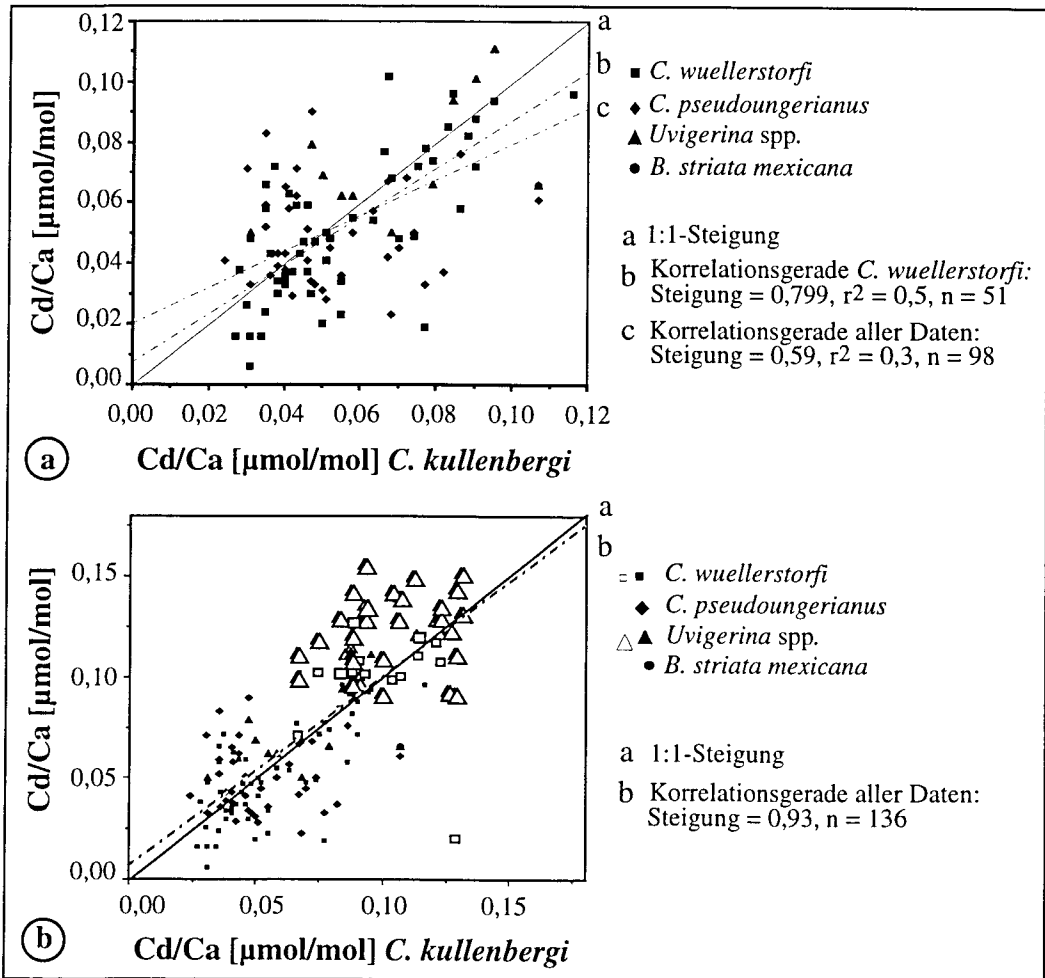


Abbildung 3-6 (a) Darstellung der Parallelmessungen an unterschiedlichen Foraminiferenarten (*C. wuellerstorfi*, *C. pseudoungerianus*, *B. striata mexicana* und *Uvigerina* spp.) über *C. kullenbergi*. (b) Darstellung wie (a), zusätzlich sind (offene Symbole) Literaturwerte von Boyle (1992) eingetragen. In beiden Abbildungen sind die 1:1-Korrelation (Gerade a) und die aus den Meßpunkten resultierenden Korrelationsgeraden (Geraden b, c) eingezeichnet.

### 3.2. SPURENMETALLMESSUNGEN AN WASSERPROBEN

An allen GoFlo- und CTD-Wasserproben wurde an Bord F.S. Meteor der Phosphatgehalt gemessen. Cadmium, zum Teil auch Kupfer, Zink und Eisen wurden später an ausgewählten Proben analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3-4 zusammengefaßt.

Tabelle 3-4 Phosphat-, Cd-, Cu-, Fe- und Zn-Werte ausgewählter Wasserproben ('f' für filtrierte Proben, 'uf' für unfiltrierte). Die bei einzelnen Proben angegebenen Differenzen resultieren aus Doppelbestimmungen

Position, Gerät	Wasser- tiefe [m]	Phosphat [µmol/kg]	Cd [ng/kg]		Cu [ngl/kg]		Fe [ng/kg]	Zn [ng/kg]	
			f	uf	f	uf		f	uf
M39015 GoFlo	938	0,7986		11,5			1468		244
	792	0,8460		16,2			869		256
	702	0,7749		18,0			949		591
	622	0,9408		21,4			545		494
	374	0,7038		15,1			433		531
M39021 GoFlo	875	0,4775	9,6	12,4			1650		138
	860	0,5721	12,5±1,6	10,6±0,8	203	82		1206	236
M39035 GoFlo	1059	0,8623	25±1,3	18,9±0,9	148		1261±72	838	275±9
	923	0,7946	226,4	19,7			99		480
	675	0,6817	19,6	13,8			772		132
	630	0,7946	14,9	16,8±1,2			293±37		304±15
	601	0,8397	21,8	13,6			688		147
	352	0,6817	23,9±0,5	12,7±0,7	186	86		1225	230
M39065 GoFlo	3330	1,4989	28,6	23,3			691		154
	3120	1,4763	29,3	26,5			261		126
	2600	1,3860	27,3	24,7			209		117
	1800	1,2054	21,6	19,5			100		117
	800	0,8668	14,7	12,9			161		120
	400	0,8442	20,3±0,7	16,7±1,4	127	100		772	215
M39065 CTD	3378	1,4697		25,8					
	3148	1,4472		32,0					754
	3000	1,4247		21,5					611

Zunächst wurden vorwiegend filtrierte Proben gemessen, um über den Anteil an gelöstem Cd in der Wassersäule den Verteilungskoeffizienten  $D_d$  (Wasser:Foraminiferencarbonat) zu ermitteln. Jedoch liegen die Spurenmetallgehalte der filtrierten Proben, mit Ausnahme der Proben M39021, 875 m, und M39035, 630 m, deutlich höher als die der unfiltrierten. Die Verteilung der einzelnen Metallkonzentrationen in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Proben ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Besonders auffällig sind die um das Doppelte bis Fünffache erhöhten Cu- und Zn- Konzentrationen nach der Filtration der Proben. Eisen wurde nur an filtrierten Proben gemessen. Da die übermäßig hohen Spurenmetallkonzentrationen offensichtlich durch das Filtrieren verursacht wurden, wurden im Folgenden nur noch unfiltrierte Proben gemessen.



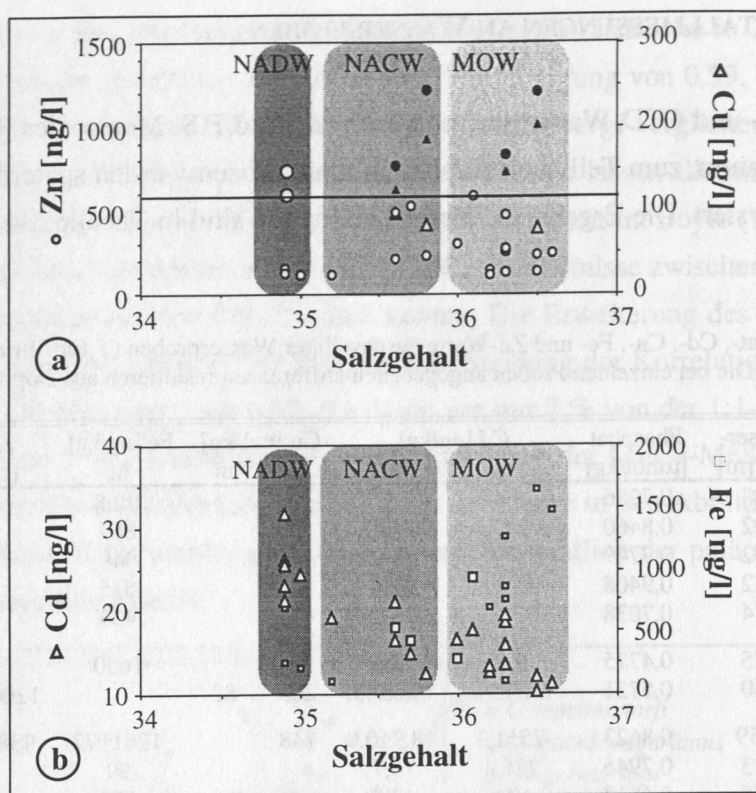


Abbildung 3-7 Verteilung von Cd, Fe (a), Zn und Cu (b) in Abhängigkeit vom Salzgehalt. Offene Symbole kennzeichnen unfiltrierte Proben, ausgefüllte Symbole die filtrierten. Die großen ausgefüllten Dreiecke kennzeichnen Meßwerte von nicht gefilterten CTD-Proben. Die Zuordnung von MOW, NADW und NACW wurde in Anlehnung an (Ingmanson und Wallace, 1979) anhand der CTD-Profile der Wasserstationen getroffen.

### 3.3. BERECHNUNG DES VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN $D_d$ ANHAND VON PHOSPHAT- UND $Cd_w$ -WERTEN

Zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten  $D_d$  (Tabelle 3-5) nach Gleichung (3-1) wurden die an den Sedimentoberflächenproben und die an den holozänen Abschnitten der untersuchten Sedimentkerne gemessenen Cd/Ca-Verhältnisse verwendet. Der Cd-Gehalt des Bodenwassers wurde über eine Interpolation von LEVITUS-Daten und eine auf dieser Interpolation basierenden Abschätzung von Bodenwasserwerten für die jeweiligen Positionen und Wassertiefen errechnet (frdl. pers. Mitteilung, M. Maas, Diplomarbeit in Vorbereitung). Zum Vergleich ist zusätzlich der empirische, tiefenabhängige Wert für  $D_d$  (siehe Tabelle 2-2) angegeben.

$$D_d = \left( \frac{\left( \frac{Cd}{Ca} \right)_{foram} \cdot Ca_w}{0,21 \cdot P} \right) \quad \text{(Gleichung 3-1)}$$

Tabelle 3-5 Errechnete und empirisch ermittelte Verteilungskoeffizienten  $D_d$  an den Positionen der bearbeiteten Sedimentkerne und Sedimentoberflächenproben,  $D_d(P_{ger})=(Cd/Ca)_f/(0,21P_{ger}/0,01)$ ,  $P_{ger}$  über Interpolation von LEVITUS-Daten und eine auf dieser Interpolation basierenden Abschätzung von Bodenwasser-Phosphatgehalten und  $D_d$  empirisch aus Boyle (1992).

Station	Wasser- tiefe [m]	Beprobungs- tiefe [cm]	$\delta^{13}C$ [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]	$P_{ger}$ [μmol/l]	$D_d$ ( $P_{ger}$ )	$D_d$ empirisch	% Abweichung $D_d-D_{dempirisch}$
<i>Sedimentkerne, Isotopendaten an C. wuellerstorfi, Spurenmetalldaten entsprechend Abbildungen 3-1 - 3-5</i>								
SO75-26KL	1099	0-2	0,84	0,047	0,848	2,6	1,3	100
BOFS 17K	1150	0-1	1,03	0,070	1,082	3,1	1,3	138
M16004	1512	0-16	1,10	0,040	0,854	2,2	1,6	38
BOFS 14K	1756	0-1	1,02	0,067	1,123	2,8	1,8	56
M23414	2196	0-18	1,17	0,081	0,995	3,9	2,2	77
MD 95-2039	3381	0-2	0,75	0,093	1,409	3,1	2,9	7
<i>Oberflächenproben, gemessen an Uvigerina spp.</i>								
POS200 10-1-1	246	0-1	0,27	0,022	0,461	2,3	1,3	77
SO83-10GK	498	0-1	0,25	0,024	0,726	1,6	1,3	23
SO75-13KG	636	0-1	0,60	0,016	0,851	0,9	1,3	31
POS200 10-3-1	819	0-1	0,01	0,008	0,849	0,4	1,3	69
POS200 10-6-1	1103	0-1	-0,01	0,008	0,848	0,4	1,3	69
SO75-25KG	1300	0-1	-0,74	0,029	0,865	1,6	1,4	14
SO75-30KG	1699	0-1	-	0,028	1,101	1,2	1,8	33
SO83-7GK	2020	0-1	-0,13	0,038	1,065	1,7	2,1	19
SO83-4GK	2310	0-1	-0,57	0,037	1,185	1,5	2,3	35
SO83-1GK	2985	0-1	-0,49	0,048	1,445	1,6	2,9	45
<i>Oberflächenproben, gemessen an Cibicidoides spp.</i>								
POS200 10-1-1	246	0-1	1,37	0,025	0,461	2,6	1,3	100
SO83-10GK	498	0-1	0,72	0,038	0,726	2,5	1,3	92
SO75-13KG	636	0-1	1,04	0,007	0,851	0,4	1,3	69
POS200 10-3-1	819	0-1	0,79	0,014	0,849	0,8	1,3	38
POS200 10-6-1	1103	0-1	0,60	0,010	0,848	0,6	1,3	54
SO75-30KG	1699	0-1	1,01					
SO83-7GK	2020	0-1	0,83					

Der Vergleich der aus Cd/Ca-Messungen und Bodenwasserabschätzungen ermittelten Verteilungskoeffizienten mit den empirisch ermittelten zeigt, daß die Korrelation an tiefen Proben ( $\geq 3000$  m) wesentlich besser ist als an flachen ( $\leq 1150$  m) Positionen, an denen Abweichungen von über 100 % vorkommen. Auch bei den Cd/Ca-Daten aus Oberflächenproben ist die Korrelation der Proben aus Wassertiefen  $< 1500$  m deutlich schlechter als die der Proben aus Wassertiefen  $> 1500$  m. Die aus Cd/Ca-Daten von *Uvigerina* spp. ermittelten Verteilungskoeffizienten stimmen besser mit den empirischen überein als die aus *Cibicidoides* spp. ermittelten Daten.

Für zwei Kernpositionen (SO75-26KL und MD95-2039) liegen Wasserwerte der Spurenmetall- und Phosphatkonzentrationen vor. In Tabelle 3-6 sind die aus den Phosphatmeßwerten über die globale  $Cd_w$ -Phosphatkorrelation errechneten  $Cd_w$ -Konzentrationen ( $Cd_{w,ger}$ ) und die gemessenen ( $Cd_{w,gem}$ ) angegeben. Da alle Proben aus dem Nordatlantik stammen, wurde zur Berechnung der  $Cd_w$ -Werte ausschließlich die Korrelation für Berei-

che mit geringem Phosphatgehalt verwendet (Abbildung 1-3) (Boyle, 1988). Die gemessenen Werte liegen hier bis auf einen Wert grundsätzlich niedriger als die anhand der Phosphatkonzentrationen erwarteten, und zwar mit einer Abweichung von 5 - 37 %.

Tabelle 3-6  $Cd_w$ , Phosphat und  $\delta^{13}C$ -Werte aus Wasserproben vom portugiesischen Kontinentalhang. Stationen M39035-1 und M39065-1 sind CTD-Stationen, M39035-2 und M39065-2 sind GoFlo-Stationen. Die  $\delta^{13}C$ -Werte wurden nur an CTD-Wasserproben bestimmt und zum Vergleich mit entsprechenden GoFlo-Tiefen korreliert. Angegeben ist zusätzlich die prozentuale Abweichung der gemessenen  $Cd_w$ -Werte von den anhand der globalen Cd-P-Korrelation (Boyle, 1994) erwarteten Werten.

Station		Schöpfer- tiefe [m]	$\delta^{13}C$ [‰ PDB]	P <sub>(gem)</sub> [μmol/l]	Cd <sub>w(ger)</sub> [μmol/l]	Cd <sub>w(gem)</sub> [μmol/l]	Abweichung Cd <sub>w(ger,gem)</sub>
M39035-1	SO75-26KL	1094	0,831	0,84			
		1006	0,895	0,87			
		929	0,820	0,84			
		857	0,870	0,77			
		679	0,863	0,70			
		633	0,850	0,82			
		604	0,853	0,70			
		354	0,826	0,67			
		202	0,913	0,50			
		52	0,970	0,04			
		11	1,421	0,02			
M39035-2	SO75-26KL	1059		0,86	0,181	0,168	7 %
		923		0,79	0,166	0,175	5 %
		675		0,68	0,143	0,123	14 %
		630		0,79	0,166	0,149	10 %
		601		0,84	0,176	0,121	31 %
		352		0,68	0,143	0,113	21 %
M39065-1	MD95-2039	3374		1,47	0,309	0,230	26 %
		3148		1,45	0,305	0,230	25 %
		3000		1,42	0,298	0,191	36 %
M39065-2	MD95-2039	3330		1,50	0,315	0,207	34 %
		3120		1,48	0,311	0,236	24 %
		2600		1,39	0,292	0,220	25 %
		1800		1,21	0,254	0,173	32 %
		800		0,87	0,183	0,115	37 %
		400		0,84	0,176	0,149	15 %

Für Stationen, an denen Cd- und Phosphatgehalte an Wasserproben gemessen wurden, konnten anhand dieser Werte die Verteilungskoeffizienten korrekt berechnet werden. In Tabelle 3-7 ist der so ermittelte Koeffizient ( $D_{d,gem}$ ) (Gleichung 2-1) angegeben. Zum Vergleich sind der über die während der Meteorreise M39/1 gemessenen Phosphatwerte errechnete Koeffizient ( $D_{d,ger}(P_{gem})$ ), der aus Tabelle 3-5 übernommene, anhand von LEVITUS extrapolierte Koeffizient ( $D_{d,ger}(P_{ber})$ ) (beide entsprechend Gleichung 3-1) und der empirische Wert des Verteilungskoeffizienten ( $D_{demp}$ ) (entsprechend Tabelle 2-2 (Boyle, 1992)) angegeben.

$$D_{d(gem)} = \left( \frac{(Cd/Ca)_{foram}}{(Cd/Ca)_{wasser}} \right) \quad \text{(Gleichung 2-1)}$$

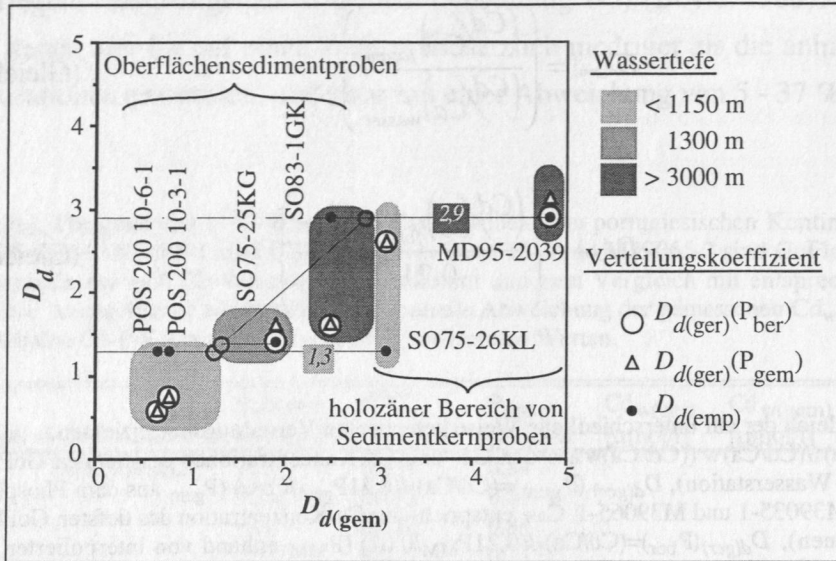
$$D_{d(ger)} = \left( \frac{(Cd/Ca)_{foram} \cdot Ca_w}{0,21 \cdot P} \right) \quad \text{(Gleichung 3-1)}$$

**Tabelle 3-7** Vergleich der auf unterschiedliche Weise berechneten Verteilungskoeffizienten,  $D_{d(gem)} = (Cd/Ca)_f / (Cd/Ca)_w$  ( $(Cd/Ca)_w$  aus den Cd- und Ca-Konzentrationen der tiefsten GoFlo-Schöpfer der angegebenen Wasserstation),  $D_{d(ger)} (P_{gem}) = (Cd/Ca)_f / (0,21 P_{gem} / Ca_w)$  ( $P_{gem}$  aus dem Phosphatprofil der CTD-Stationen M39035-1 und M39065-1,  $Ca_w$  entspricht der Ca-Konzentration des tiefsten GoFlo-Schöpfers der Wasserstationen),  $D_{d(ger)} (P_{ber}) = (Cd/Ca)_f / (0,21 P_{MM} / 0,01)$  ( $P_{MM}$  anhand von interpolierten LEVITUS-Daten errechneter Phosphatwert; 0,01 entspricht der global gemittelten Ca-Konzentration im Weltmeer) und  $D_d$  empirisch aus Boyle (1992).

Wasserstation	Sedimentstation	Wassertiefe	$D_d (gem)$	$D_{d(ger)} (P_{gem})$	$D_{d(ger)} (P_{ber})$	$D_d (emp)$
M39035-2	SO75-26KL	1099 m	3,1	2,9	2,6	1,3
	POS 200 10-6-1	1103 m	0,7	0,6	0,6	1,3
	POS 200 10-3-1	819 m	0,8	0,8	0,7	1,3
	SO75-25KG	1300 m	1,9	1,6	1,6	1,4
M39065-2	MD95-2039	3381 m	4,8	3,2	3,1	2,9
	SO83-1GK	2985 m	2,5	1,7	1,6	2,9

Das Verhältnis von berechneten zu gemessenen Verteilungskoeffizienten ist in Abbildung 3-8 dargestellt. Der anhand der gemessenen Cd- und Ca-Werte ermittelte Verteilungskoeffizient ( $D_{d(gem)}$ ) stimmt bei den Oberflächensedimentproben POS 200, SO75-25KG und SO83 gut mit dem empirisch ermittelten ( $D_{d(emp)}$ ) überein. Die Verteilungskoeffizienten der aus den holozänen Abschnitten der Sedimentkerne SO75-26KL und MD95-2039 stammenden benthischen Foraminiferenproben entsprechen den empirisch ermittelten weniger gut. An der tiefen Station stimmen die aus den gemessenen, bzw. aus den abgeschätzten, interpolierten LEVITUS-Phosphatwerten ermittelten Verteilungskoeffizienten ( $D_{d(ger)} (P_{gem})$ , bzw.  $D_{d(ger)} (P_{ber})$ ) sehr gut mit den empirischen überein, an der flacheren entsprechen auch diese eher den gemessenen.





**Abbildung 3-8** Aufgetragen sind die auf unterschiedliche Weise berechneten Verteilungskoeffizienten über die gemessenen Werte  $D_{d(gem)}$  (siehe Tabelle 3-7). Die empirischen Verteilungskoeffizienten,  $D_{d(emp)}$  nach Boyle (1992) sind durch ausgefüllte schwarze Kreise gekennzeichnet.  $D_{d(ger)}(P_{gem})$  entspricht den Werten der aus gemessenen Phosphatwerten über die Cd:P-Korrelation berechneten Verteilungskoeffizienten.  $D_{d(ger)}(P_{ber})$  wurde auch über die Cd:P-Korrelation berechnet, allerdings anhand von interpolierten LEVITUS-Werten.

Eingetragen sind Verteilungskoeffizienten von Oberflächensedimentproben ähnlicher Wassertiefe wie die Sedimentkerne SO75-26KL und MD95-2039, sowie Verteilungskoeffizienten für die holozänen Bereiche dieser Kerne. Der erwartete empirische Verteilungskoeffizient der hellgrau hinterlegten flacheren Proben liegt bei 1,3, der der dunkelgrau hinterlegten tieferen Proben beträgt 2,9.

## 4. DISKUSSION

### 4.1. SPURENANALYTIK IN DER PALÄO-OZEANOLOGIE: ENTWICKLUNG UND GRENZEN

Einhergehend mit immer ausgereifterer Labor- und Gerätetechnik im Bereich der Spurenanalytik (Bruland et al., 1979; Mykyluk et al., 1980; Prange und Knöchel, 1985; Wu und Hillaire-Marcel, 1995; Lea und Martin, 1996) ist die Anwendung von chemischen Proxies in der Paläo-Ozeanologie zu einem breiten Arbeitsfeld geworden. Vormalig nur schlecht dokumentierte Zusammenhänge zwischen Spurenmetallen, Nährstoffen und Salzgehalt konnten besser erfaßt werden (Bruland, 1980; Boyle und Keigwin, 1982; Broecker und Peng, 1982; Danielsson et al., 1985; Kremling und Pohl, 1989; van Geen et al., 1991; Elderfield et al., 1996; Rosenthal et al., 1997). Im Zuge immer geringerer analytischer Nachweisgrenzen der Geräte ist häufig nicht mehr die analytische Genauigkeit ausschlaggebend für die Güte und Aussagekraft eines Meßwertes, sondern vielmehr die Probenahme, die Lagerung und Aufarbeitung der Probe sowie deren Herkunft (Boyle, 1995; van Geen et al., 1997). Um kontaminationsbedingte Fehlmessungen auszuschließen, gehören Mehrfachmessungen an den Proben zur Routine, im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden weiterhin begleitende Kontrollmessungen mit einer an benthischen Foraminiferen besonders reichen Probe ('Foraminiferenstandard') durchgeführt.

Zur kontaminationsfreien Entnahme von Wasserproben werden speziell für die Wasseranalytik entwickelte Wassers schöpfer verwendet. Zur Messung des Spurenmetallgehaltes von Wasserproben werden in der Literatur verschiedene Anreicherungsverfahren (Bruland et al., 1979; Sperling, 1980; Sturgeon et al., 1980) diskutiert. Einhergehend mit der Verfeinerung und Spezialisierung solcher Verfahren wurden fortwährend Mechanismen und Zusammenhänge von Spurenmetallgehalten und stabilen Isotopenverhältnissen im Meerwasser (Kremling, 1983; Boyle, 1986; Boyle, 1994; McIntyre et al., 1997), dessen Salz- und Nährstoffgehalt erkannt, was zu einem besseren Verständnis der biogeochemischen Prozesse in der Wassersäule und der Ozeanzirkulation beigetragen hat.

Das Sauerstoffisotopenverhältnis ( $\delta^{18}\text{O}$ ) planktischer und benthischer Foraminiferengehäuse spiegelt Änderungen von Wassertemperaturen und globalem Eisvolumen wider und steht damit in engem Zusammenhang mit Klimawechseln (Hays et al., 1976; Imbrie und Imbrie, 1980). Das Kohlenstoffisotopensignal ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in Foraminiferen zeichnet im wesentlichen wassermassencharakteristische Signale nach (Kroopnick, 1985; Curry et al., 1988; Duplessy et al., 1988; Oppo und Lehman, 1993; Sarnthein et al., 1994). Da Nähr-

stoff- und Spurenmetallgehalte heutiger Wassermassen miteinander korrelieren (Boyle, 1988a; Hunter und Ho, 1991; de Baar et al., 1994), wurde in dem Spurenmetallgehalt des Calcitgehäuses von Foraminiferen ein Proxy zur Rekonstruktion von Paläonährstoffgehalten vermutet. Zur Spurenmetallanalyse benthischer und planktischer Foraminiferen mußte eine spezielle Reinigungsprozedur entwickelt werden, um den störenden Einfluß von kontaminierenden organischen und anorganischen Überzügen zu eliminieren (Boyle, 1981). Die Aufzeichnung des Cd/Ca-Signals im Foraminiferencalcit und dessen Ankoppelung an den marinen Nährstoffkreislauf wird von physikalischen und ökologischen Faktoren beeinflusst (Boyle, 1983; Morse und Bender, 1990; Boyle, 1995). Da diese Zusammenhänge nicht im Einzelnen bekannt sind, müssen sie mit empirischen Formeln erfaßt werden. Die Rekonstruktion von paläo-ozeanologischen Daten anhand solcher empirischer Formeln birgt demzufolge nicht genauer quantifizierbare Unsicherheiten.

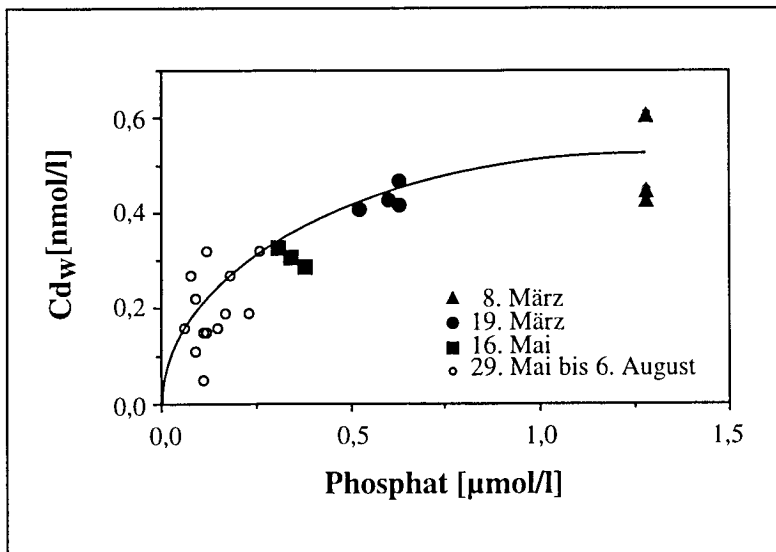
Im Folgenden werden zunächst methodische Grenzen diskutiert, wie zum Beispiel der Einfluß biogeochemischer und thermodynamischer Faktoren auf den Zusammenhang zwischen Cadmium,  $\delta^{13}\text{C}$  und Phosphat. Des Weiteren wird die Beeinträchtigung der Ergebnisse durch die Verwendung globaler Mittelwerte und globaler Korrelationen diskutiert. Daran anschließend werden die Cd/Ca- und Kohlenstoffisotopenprofile benthischer Foraminiferen entlang von Sedimentkernen aus dem nordatlantischen Zwischenwasserstockwerk und von Sedimentoberflächenproben hinsichtlich der Wassermassenverteilungen während glazialer Schmelzwasserschübe und im glazial-interglazialen Wechsel interpretiert und diskutiert.

## 4.2. METHODISCHE GRENZEN

### 4.2.1. Nährstoffgehalte im Ozean: Korrelation von Phosphat mit Cd und $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ in der Wassersäule

Der Zusammenhang von Cadmium und Phosphat ist in der Literatur ausführlich dokumentiert und diskutiert (Boyle et al., 1976; Bruland, 1980; Kremling, 1983; Boyle et al., 1985; Danielsson et al., 1985; Flatau und Gauthier, 1985; Abe und Matsunaga, 1988; van Geen und Boyle, 1990; Hunter und Ho, 1991; Nolting et al., 1991; Najjar et al., 1992; de Baar et al., 1994; Nolting und de Baar, 1994; van Cappellen und Ingall, 1994; Zahn und Keir, 1994; Yeats et al., 1995; Kudo et al., 1996; Muller, 1996; Löscher et al., 1997; Morley et

al., 1997; Saager et al., 1997). Abe und Matsunaga (1988) zeigen, daß die Koppelung von Cadmium und Phosphat unter anderem von der Art des marinen organischen Materials sowie vom vorherrschenden Phosphatangebot abhängt. Sie untersuchten die Koppelung von Cadmium und Phosphat an Phytoplankton in der euphotischen Zone der Funka Bucht, Japan. Dazu wurden die Phosphat- und Cadmium-Konzentrationen im Wasser und im Phytoplankton gemessen und zusätzlich Laborversuche mit verschiedenen Phytoplanktonarten durchgeführt. Das Cadmium:Phosphat-Verhältnis im Phytoplankton schwankte in Abhängigkeit von der untersuchten Spezies. Während der saisonalen Abtrennung der Funka Bucht vom offenen Ozean ab Februar sanken der Cadmium- sowie der Phosphatgehalt kontinuierlich ab, wobei Phosphat vom Phytoplankton zunächst schneller aufgenommen wurde als Cadmium (Abbildung 4-1). Dies läßt sich als Hinweis auf eine Komplexierung von Cadmium durch Algen, Bakterien und niedermolekulare Huminsäuren, die die Verfügbarkeit von Cadmium gegenüber Phosphat herabsetzt, deuten (Haekel, 1984; Sigg et al., 1984; Flatau und Gauthier, 1985). Ein verstärkter Einfluß von komplexbildenden organischen Stoffen, wie es in Küsten- und Schelfregionen bei erhöhter Primärproduktion und Einfluß von Düngemitteln der Fall ist, kann somit zu regionalen Abweichungen der Cadmium:Phosphat-Korrelation vom globalen Trend führen. Auch im offenen Ozean kann eine erhöhte Primärproduktion, ein verstärktes Auftreten von Bakterien und Algen und deren Abbauprodukten, zum Beispiel bedingt durch saisonal verstärktes Algenwachstum, denselben Effekt verursachen.



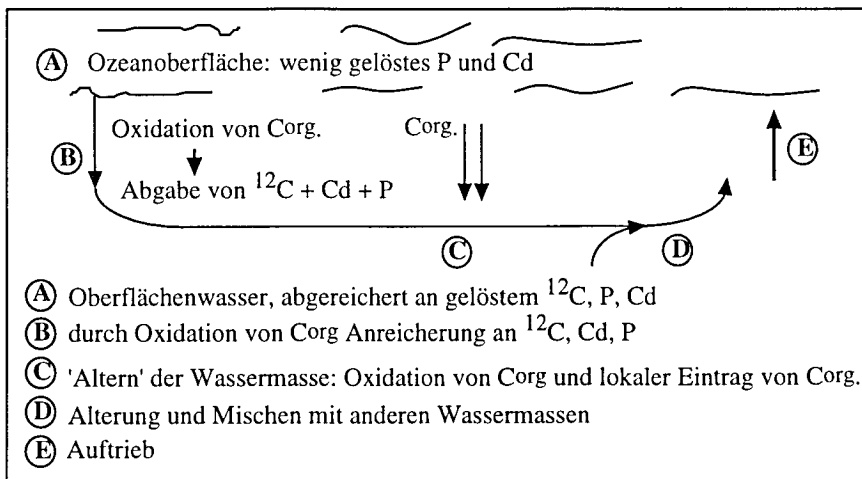
**Abbildung 4-1** Abnahme der Cadmium- und Phosphatgehalte im Oberflächenwasser der Funka Bucht, Japan nach Abe und Matsunaga (1987). Die Bucht ist im Februar in Kontakt mit dem offenen Ozean, während des Beobachtungs-zeitraumes ist sie isoliert und die Nährstoff- und Cadmiumkonzentration wird vordringlich durch Phytoplankton gesteuert.



Der Zusammenhang von  $\delta^{13}\text{C}$  und Phosphat (Abbildung 2-3) wird in der euphotischen Zone über Photosynthese, im Bodenwasser über die Remineralisierung von Phytoplankton gesteuert (Kroopnick, 1985). Die Zusammenhänge sind allerdings komplexer als beim Cadmium, da die Kohlenstoffisotope bei der Photosynthese einer zusätzlichen Biofraktionierung unterliegen. Hinzu kommt im Zuge des Gasaustausches zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre eine thermodynamische Isotopenfraktionierung, die den unterschiedlichen Wassermassen 'vorgeformte' Isotopensignale aufprägt. Dies geschieht, indem beim Gasaustausch das leichtere Kohlenstoffisotop schneller in die Gasphase übertritt und damit das  $\delta^{13}\text{C}$  des im Oberflächenwasser gelösten  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ) positiver ('schwerer') wird. In den warmen äquatorialen Gebieten mit einem hohen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $\text{PCO}_2$ ) im Oberflächenwasser wird  $\text{CO}_2$  an die Atmosphäre abgegeben, in kalten polaren Gebieten mit niedrigerem  $\text{PCO}_2$  wird  $\text{CO}_2$  vom Ozean aufgenommen (Broecker und Peng, 1982). Bei einer zur Equilibrierung hinreichend langen Verweildauer der Wassermassen an der Ozeanoberfläche wird  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  im äquatorialen Bereich dementsprechend zu schwereren Werten hin verschoben, in den polaren Gebieten zu leichteren Werten. Da das gelöste Kohlendioxid ( $\Sigma\text{CO}_2$ ) im Ozean jedoch zu 90 % als Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) vorliegt, erfolgt beim Lösen des aus der Atmosphäre aufgenommenen Gases in der durchmischten Zone eine weitere thermodynamische Fraktionierung: das leichtere Isotop verbleibt bevorzugt in der Gasphase, das schwerere wird als Hydrogencarbonat gelöst. Dadurch wird das resultierende Isotopensignal des Wassers ( $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ) wiederum zu schwereren Werten hin verschoben (Mook et al., 1974). Da diese Gleichgewichtsfraktionierung temperaturabhängig ist und in kalten Gebieten schneller abläuft, erfolgt in hohen Breiten eine effektivere Verschiebung von  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  zu schwereren Werten hin als am Äquator. Das Zusammenspiel zwischen beiden thermodynamischen Fraktionierungsreaktionen ( $\text{PCO}_2$ -abhängige Aufnahme/Abgabe von  $\text{CO}_2$  aus dem Oberflächenwasser in die Atmosphäre, bzw. temperaturabhängiger Übergang von  $\text{CO}_2$  in  $\text{HCO}_3^-$ ) bestimmt das 'vorgeformte', d.h. noch nicht durch Photosynthese und Remineralisierung veränderte  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Signal einer Wassermasse, also deren 'Quellsignal' (Kroopnick, 1985; Broecker und Maier-Reimer, 1992; Lynch-Stieglitz et al., 1995). Dieses Quellsignal wird in Anlehnung an Lynch-Stieglitz und Fairbanks (1994) im Folgenden mit  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ - 'air-sea-exchange') bezeichnet.

Die  $\text{Cd}_w$ -, Phosphat- und  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  Konzentrationen charakterisieren die heutigen Wassermassen und zeichnen deren 'Alter' und Strömungspfade nach. Die Kombination von  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  und  $\text{Cd}_w$  bietet darüber hinaus die Möglichkeit, Mischungseffekte verschiedener Wassermassen (mit unterschiedlichem vorgeformten  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ) genauer nachzuvollziehen. Der  $\text{Cd}_w$ -, Phosphat- und  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Gehalt einer Wassermasse wird nach der Konvektion, also nach dem Verlassen der Ozeanoberfläche, nur noch durch Remineralisierung marinen

organischen Materials verändert. Diese Veränderung erfolgt in dem von der biologisch-biochemischen Fraktionierung beim ursprünglichen Aufbau des marinen organischen Materials vorgegebenen Verhältnis. Jede Abweichung der Cd-, Phosphat- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von diesem über die Biofraktionierung vorgegebenen Verhältnis zeigt die Zumischung einer anderen Wassermasse und deren Ursprungssignal der Isotopen- und Spurenmetallwerte an. Eintrag und Remineralisierung terrigenen Materials, das durch eigene Cd-, Isotopen- und Nährstoffs Signaturen charakterisiert ist, ist ein weiterer, wenngleich untergeordneter Faktor (Abbildung 4-2). So ist das nordatlantische Tiefenwasser durch hohe  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Werte ( $> 1\text{‰}$  PDB; Kroopnick, 1985) und einen geringen Cadmiumgehalt (0,22 nmol/kg; Boyle, 1992) charakterisiert. Je weiter sich die Wassermasse von ihrem Ursprungsgebiet in der Norwegisch-Grönländischen und Labrador See entfernt, desto 'leichter' wird ihr  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Signal und desto höher wird ihr  $\text{Cd}_w$ -Gehalt.



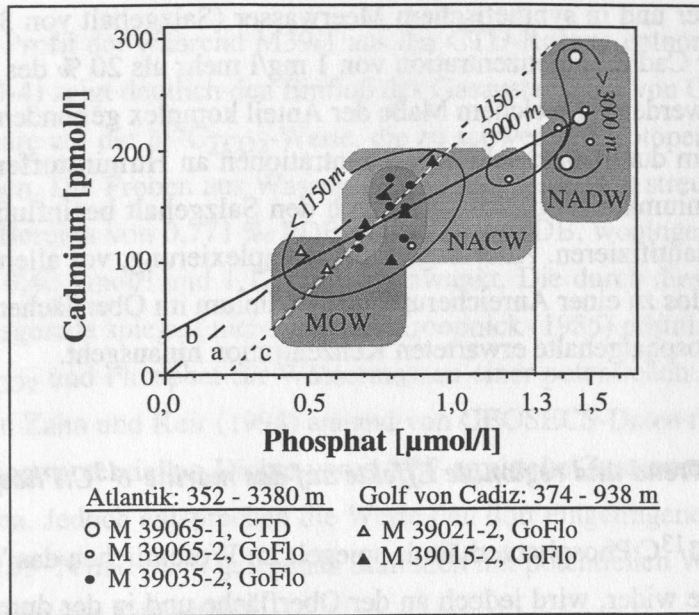
**Abbildung 4-2** Veränderung der chemischen Signatur einer Wassermasse durch Remineralisierung ('Alterung') und Zumischung anderer Wassermassen.

#### 4.2.1.1. Globaler Trend und regionale Effekte auf das marine Cadmium:Phosphat-Verhältnis

Das globale Cadmium:Phosphat-Verhältnis (Boyle 1994), spiegelt im wesentlichen das chemische Alter der ozeanischen Wassermassen wider (Abbildung 1-3). So wurden Änderungen dieses Verhältnisses zunächst über eine einfache Korrelation (Boyle et al., 1976; Bruland, 1980) beschrieben, die später anhand eines global erweiterten Datensatzes in eine Korrelation mit zwei Geraden unterschiedlicher Steigung (Boyle, 1988) geändert wurde. Diese 'Zweiteilung' deutet auf eine teilweise Entkoppelung der Remineralisierungstiefen

von Cadmium und Phosphat hin (Boyle, 1988; Frew und Hunter, 1992; Boyle, 1994; Yeats et al., 1995). Entlang der heutigen Cd:P-Korrelationsgeraden lassen sich die Wassermassen einzelner Ozeanbecken in verschiedene Bereiche gruppieren, vom nährstoffarmen nordatlantischen Tiefenwasser zu nährstoffreichen pazifischen Wassermassen (Zahn und Keir, 1994). Variationen in der 'Redfield-ratio' marinen organischen Materials und dem Biofraktionierungsverhältnis sowie ein in die heutige Kalibrierung des Verhältnisses eingehender verstärkter anthropogener Eintrag von Cadmium oder Phosphat können jedoch Änderungen im globalen Cd:P-Verhältnis bedingen. Dies wiederum kann bei der Rekonstruktion von Paläo-Nährstoffgehalten aus Cd/Ca-Verhältnissen in Foraminiferengehäusen zu Fehleinschätzungen führen. Dies gilt ebenfalls für das Ausmaß regionaler Abweichungen, die sich im Wechsel von Glazial und Interglazial geändert haben können, von globalen Trend. Ein globaler Zusammenhang ist jedoch offensichtlich (siehe Abbildungen 1-3 und 4-9), auch wenn seine mathematische Beschreibung über verschiedene Ansätze (einfach linear, zwei Geraden oder Exponentialfunktion; Boyle et al., 1976; Boyle, 1988; Löscher et al., 1997) erfolgen kann. Regionale und biologische Effekte auf die Cd:P-Korrelation können nur im heutigen Ozean nachvollzogen werden.

Der Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Dissertation gemessenen Cadmium- und Phosphatkonzentrationen in der Wassersäule vor Portugal und im Golf von Cadiz mit dem globalen Trend der Cd:P-Beziehung verdeutlicht den Einfluß regionaler Abweichungen (Abbildung 4-3). Die lineare Korrelation der vor Portugal und im Golf von Cadiz gemessenen Wasserprobendaten ergibt eine Steigung von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol gegenüber der globalen Steigung von  $2,1 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol (Boyle, 1988). Werden lediglich Proben mit einer Phosphatkonzentration von weniger als  $1,3 \mu\text{mol/l}$  berücksichtigt, so ergibt die Korrelation eine Steigung von  $1,2 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol, die noch mehr von der Steigung der globalen Korrelation abweicht. Damit ist die Einordnung auch der tieferen Wasserproben (Phosphatgehalte  $1,3 \mu\text{mol/l}$  bis  $1,5 \mu\text{mol/l}$ ) von Station M39065 in die Korrelation für nährstoffarme Gebiete gerechtfertigt. Die Wasserdaten zeigen mit zunehmender Wassertiefe steigende Cd- und Phosphatgehalte, wobei sich NACW und MOW (jeweils mit  $P < 1,3 \mu\text{mol/l}$ ) durch geringere Nährstoffgehalte auszeichnen als NADW ( $P > 1,3 \mu\text{mol/l}$ ). Die Cadmiumgehalte der Proben mit höherem Phosphatgehalt als  $1,3 \mu\text{mol/mol}$  liegen jedoch immer noch unterhalb des anhand der globalen Korrelation erwarteten Wertes von  $273 \mu\text{mol/l}$  (Boyle, 1988).



**Abbildung 4-3** Cd:P-Diagramm der im Rahmen dieser Dissertation bearbeiteten Wasserproben aus dem Golf von Cadiz (Dreiecke) und vom portugiesischen Kontinentalhang (Kreise) (M39/1). Eingezeichnet ist die von Boyle (1988) ermittelte Cd:P-Korrelation mit der Steigung  $2,1 \cdot 10^{-4}$  [pmol/µmol] (gestrichelte Linie a). Die sich aus den eingetragenen Werten ergebende Korrelation mit der Steigung  $1,3 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol ist durch die durchgezogene Linie b gekennzeichnet. Die aus NACW (aus Wassertiefen < 1150 m) stammenden Proben korrelieren mit einer Steigung von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol (gepunktete Linie c). NADW, NACW und MOW sind durch Schattierungen in verschiedenen Graustufen gekennzeichnet, die Einteilung erfolgte anhand des Salzgehaltes (siehe Abbildung 3-7). Gruppiert sind Proben aus Wassertiefen < 1150 m, solche aus Tiefen zwischen 1150 m und 3000 m und tiefere Probe, entsprechend der Tiefenbereiche, für die unterschiedliche empirische Verteilungskoeffizienten  $D_d$  ermittelt wurden (Boyle, 1992).

De Baar et al. (1994) stellten in unterschiedlichen Meeresgebieten beobachtete Cadmium:Phosphat-Beziehungen zusammen und zeigten, daß die Steigungen der einzelnen Beziehungen zwischen  $1,2 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol für den nördlichen Nordostatlantik und  $8,7 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol in Auftriebsgebieten des nordwestindischen Ozeans (beides (Danielsson et al., 1985) schwanken. Im Nordostatlantik unterliegen die Werte wesentlich geringeren Schwankungen von  $1,82 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol bis  $2,11 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol jeweils JGOFS- Daten, 1989 und 1990). Der vor Portugal und im Golf von Cadiz gefundene Zusammenhang von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  pmol/µmol liegt somit niedriger als erwartet. Diese Diskrepanz könnte auf einen erhöhten Eintrag von Phosphat in der küstennahen Lage vor Portugal zurückzuführen sein. Eine Extrapolation auf phosphatfreies Oberflächenwasser ergibt ein Cadmium-Grundinventar von 34,9 pmol/l. Ein ähnlich hohes Grundinventar wurde von de Baar (1994) an JGOFS-Proben (33 °N, 20 °W, 1989) gemessen. Dieser unerwartet hohe Cadmiumgehalt könnte auf eine Cadmiumfixierung an der Wasseroberfläche mittels Komplexierung durch Huminstoffe, gelöstem hochmolekularen organischen Material, hinweisen, die eine Abreicherung von gelöstem Cadmium an der Wasseroberfläche verhindert. Haekel (1984) untersuchte das Komplexierungsverhalten von Cadmium durch Huminsäu-

ren in Frischwasser und in synthetischem Meerwasser (Salzgehalt von 36 g/l) und stellte fest, daß bei einer Cadmiumkonzentration von 1 mg/l mehr als 20 % des gelösten Cadmiums komplexiert werden. In welchem Maße der Anteil komplex gebundenen Cadmiums zu gelöstem Cadmium durch wechselnde Konzentrationen an Huminstoffen, durch die vorherrschende Cadmiumkonzentration und durch den Salzgehalt beeinflusst wird, läßt sich bislang schwer quantifizieren. Allerdings führt Komplexierung, vor allem in küstennahen Regionen, zweifellos zu einer Anreicherung von Cadmium im Oberflächenwasser, die über die anhand der Phosphatgehalte erwarteten Konzentration hinausgeht.

#### 4.2.1.2. Globaler Trend und regionale Effekte auf das marine $\delta^{13}\text{C}$ :Phosphat-Verhältnis

Auch das globale  $\delta^{13}\text{C}$ :Phosphatverhältnis spiegelt im Wesentlichen das 'chemische Alter' einer Wassermasse wider, wird jedoch an der Oberfläche und in der durchmischten Zone noch vom Gasaustausch mit der Atmosphäre beeinflusst (Kroopnick, 1985). Im tiefen Ozean (Dichte der Wassermassen  $\geq 27,7$ ) läßt sich der  $\delta^{13}\text{C}$ :Phosphat-Zusammenhang gut über eine lineare Funktion beschreiben (Kroopnick, 1985). In flachen Wassermassen jedoch ist auch das  $\delta^{13}\text{C}$ :P-Verhältnis besser über unterschiedliche Korrelationen für die einzelnen Ozeanbecken wiedergegeben (Zahn und Keir, 1994).

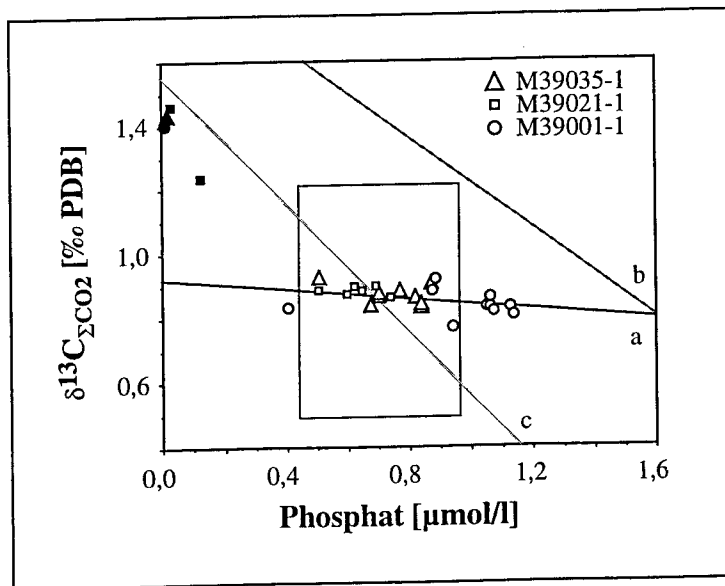
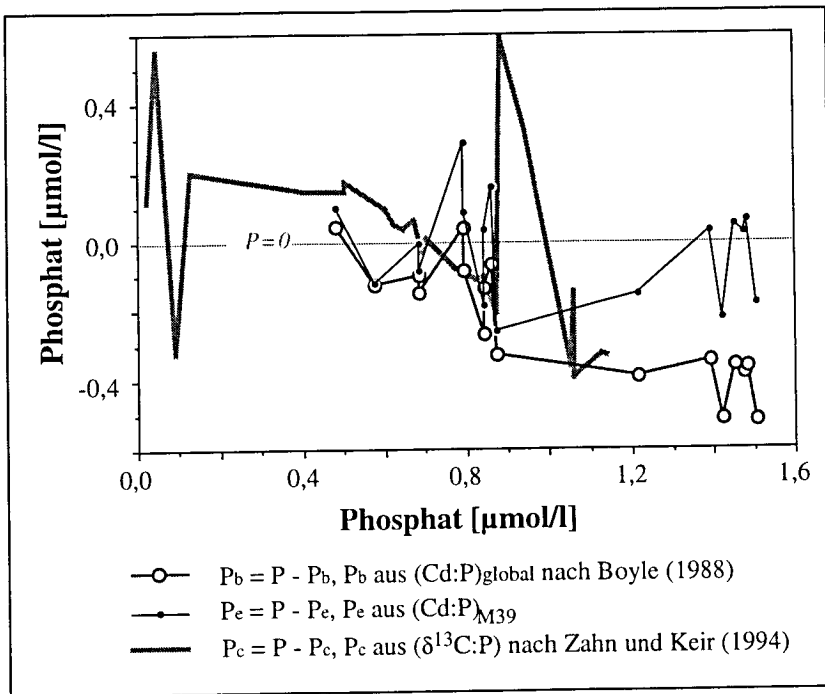


Abbildung 4-4  $\delta^{13}\text{C}$ :P-Diagramm von Wasserproben aus dem Golf von Cadiz und dem oberen portugiesischen Kontinentalhang. Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen Proben aus dem Oberflächenwasser, alle Proben ab 200 m Wassertiefe sind mit offenen Symbolen eingetragen. Die durch die Proben festgelegte Korrelation (durchgezogene Linie a) weicht sowohl von der über den Zusammenhang von AOU,  $\delta^{13}\text{C}$  und Phosphat von Kroopnick (1985) ermittelten globalen Korrelation (gestrichelte Linie b) ab, als auch von der von Zahn (1994) ermittelten Korrelation für den Nordatlantik (gepunktete Linie c). Die Werte streuen vorwiegend in dem von Zahn und Keir (1994) angegebenen Fehlerbereich (Rechteck).

Das  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ :P-Profil der während M39/1 aus der CTD-Rosette entnommen Wasserproben (Abbildung 4-4) zeigt deutlich den Einfluß des Gasaustausches von Oberflächenwasser mit der Atmosphäre auf die  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Werte, die zu schwereren Isotopenverhältnissen hin verschoben werden. Die Proben aus Wassertiefen größer als 200 m streuen dagegen in einem sehr engen Bereich von 0,771 ‰ PDB bis 0,970 ‰ PDB, wohingegen ihr Phosphatgehalt zwischen 0,40  $\mu\text{mol/l}$  und 1,12  $\mu\text{mol/l}$  schwankt. Die durch diese Wertepaare gelegte Korrelationsgerade spiegelt nicht den von Kroopnick (1985) postulierten Zusammenhang von  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  und Phosphat für Wassermassen einer potentiellen Dichte  $\geq 27,7$  wider. Auch der von Zahn und Keir (1994) anhand von GEOSECS-Daten für nordatlantische Wassermassen einer potentiellen Dichte von  $\leq 27,7$  ermittelte Zusammenhang liefert eine andere Korrelation. Jedoch entsprechen die Werte den dort eingetragenen GEOSECS-Daten der zwischen 55 °N und 50 °S gelegenen Stationen mit potentiellen Wassermassendichten von  $\leq 27,7$  (Zahn und Keir, 1994).



**Abbildung 4-5** Abweichung der aus den Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Konzentrationen von Wasserproben (Meteor-Forschungsreise M39/1) ermittelten Phosphatgehalten vom tatsächlichen Phosphatgehalt ( $\Delta\text{P}$ ). ( $\Delta\text{P}_b$ ) bezeichnet die Differenz der anhand der globalen Cd:P-Korrelation nach Boyle (1988) ermittelten Phosphatwerte, ( $\Delta\text{P}_e$ ) die Differenz der anhand der erarbeiteten Cd:P-Korrelation ermittelten Phosphatwerte und ( $\Delta\text{P}_c$ ) die Differenz der anhand der  $\delta^{13}\text{C}$ :P-Korrelation für den Nordatlantik nach Zahn und Keir (1994) ermittelten Phosphatwerte zu den während M39/1 gemessenen Konzentrationen.

Die Differenz der aus Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  ermittelten Phosphatgehalte zum tatsächlich gemessenen Phosphatgehalt (Abbildung 4-5), aufgetragen über den tatsächlichen Phosphatgehalt der Proben drückt dies noch anschaulicher aus. Der über das Kohlenstoff-

isotopensignal ermittelte Phosphatgehalt überschätzt den tatsächlichen Phosphatgehalt der Wasserproben aufgrund der zugrunde gelegten steileren Korrelationsgerade nach Zahn (1994) bis zu einem Phosphatgehalt von  $0,7 \mu\text{mol/l}$ , bei höheren Phosphatgehalten wird der tatsächliche Wert unterschätzt. Die anhand der globalen Cd:P-Beziehung nach Boyle (1994) aus Cadmiumwerten der Wassersäule ermittelten Phosphatgehalte unterschätzen die tatsächlichen Phosphatgehalte bis auf zwei Ausnahmen, wobei die Differenz mit zunehmender Phosphatkonzentration größer wird. Damit erhärten sich die bereits anhand der Ergebnisse der Cadmium- und Phosphatmessungen diskutierten Vermutungen, daß hier weitere Mechanismen zu einem erhöhten Phosphateintrag führen, wie zum Beispiel Düngemittel.

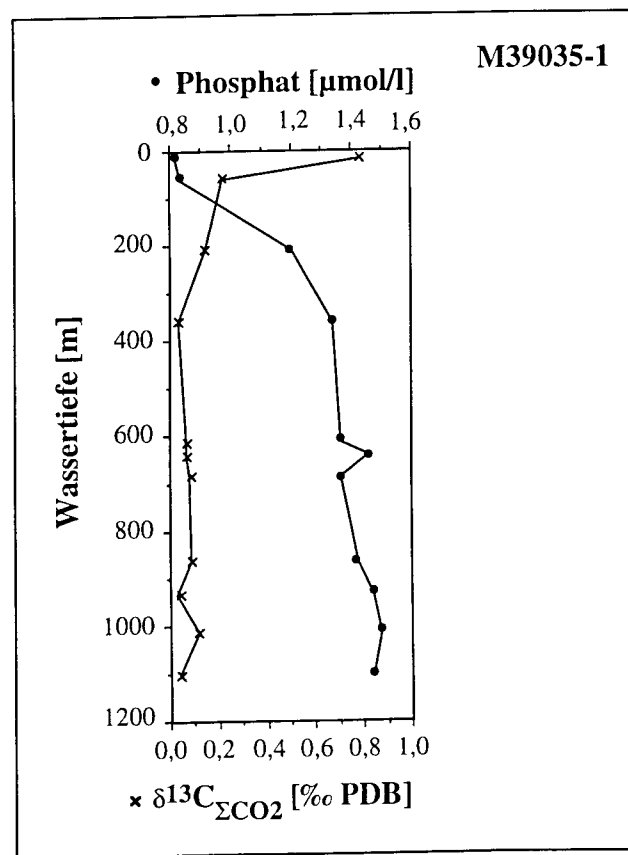
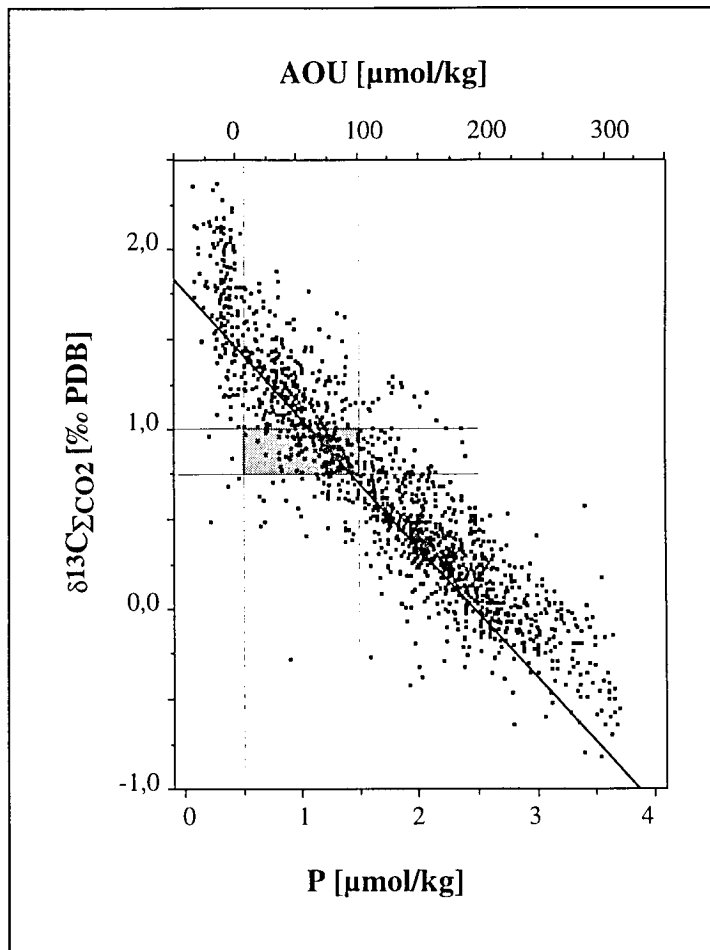


Abbildung 4-6 Phosphat- und  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Profil aus der Wassersäule an Station M39035.

Im Wassersäulenprofil (Abbildung 4-6) läßt sich der über die Biofraktionierung festgelegte Zusammenhang zwischen  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  und Phosphat deutlich erkennen, wodurch eine Ermittlung von Phosphatgehalten aus  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Daten sinnvoll erscheint. Eine Umrechnung der  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Werte in AOU-Gehalte ermöglicht den direkten Vergleich mit der von

Kroopnick (1985) aufgestellten  $\delta^{13}\text{C}:\text{AOU}$ -Korrelation (Abbildung 4-7). Dabei wird ebenfalls deutlich, daß die hier erarbeiteten Werte nur einen sehr begrenzten Bereich auflösen, in dem eine regionale Korrelation dann natürlich zu einer von der globalen abweichenden Beziehung führt. Die Proxy:Nährstoff-Korrelation soll jedoch - wie bereits im Zusammenhang mit der globalen Cadmium:Phosphat-Korrelation diskutiert - dazu verwendet werden, Paläodaten zu interpretieren und anhand dieser Interpretation Paläozirkulationsmuster unterschiedlicher Wassermassen zu erstellen. Regionale Zusammenhänge können nur im heutigen Ozean gemessen und berücksichtigt werden und unterliegen Schwankungen des vorherrschenden Wassermassen-Zirkulationsmusters.



**Abbildung 4-7** Globaler Zusammenhang von  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ , AOU ('apparent oxygen utilization') und Phosphat nach Kroopnick (1985). Die Gerade zeigt die Korrelation aller Proben mit einer potentiellen Dichte  $> 27,7$ . Das grau hinterlegte Feld umfaßt den Bereich, in den die  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ - und Phosphatgehalte der im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeiteten Proben fallen.

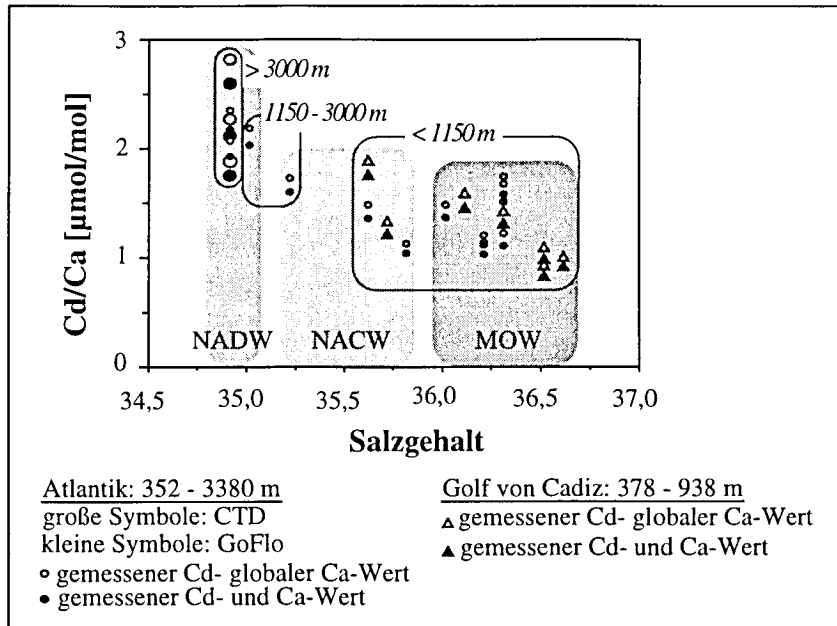


#### **4.2.2. Paläonährstoffgehalte im Ozean: Rekonstruktion aus $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signalen benthischer Foraminiferen**

Bei der Anwendung der globalen Cd:P-Korrelation zur Rekonstruktion von Paläonährstoffgehalten können regionale Unterschiede nur bedingt berücksichtigt werden, da die Wassermassenverhältnisse erst anhand von Proxies rekonstruiert werden müssen. Da regionale Anomalien, zum Beispiel terrigene organische Substanzen, die in Verbindung mit anthropogenen Staub eingetragen werden können (Kumar et al., 1995) und Strömungen, oft nur über eine begrenzte Zeitspanne bestehen, muß die Cadmium:Phosphat-Beziehung in der Vergangenheit nicht unbedingt der heutigen entsprechen. Insofern ist die Verwendung einer globalen Korrelation durchaus gerechtfertigt. Als Signalträger dienen fossile benthische Foraminiferen, die beim Calcifizieren die isotopische und die Spurenmetallsignatur des umgebenden Meerwassers 'aufzeichnen' (Boyle, 1986). Um die Signatur des Calcits in ein reproduzierbares Paläosignal zu übersetzen, sind eine umfangreiche Probenaufbereitung und Analytik notwendig, während der mehrere Faktoren das Signal beeinträchtigen und damit die Interpretation verfälschen können. Darüber hinaus spielen bei der Überlieferung der Paläosignale Bioturbation, Lösungserscheinungen und die Häufigkeit der Foraminiferen eine Rolle (Trauth, 1995). Im allgemeinen ist die analytische Reproduzierbarkeit von Cd- und Ca-Meßwerten bei Dreifachbestimmungen an der Analysenlösung wesentlich besser als die Reproduzierbarkeit, die mit Parallelanalysen weiterer Individuen aus derselben Probe erreicht wird (Boyle, 1995). Bei dem in der vorliegenden Dissertation verwendeten AAS-Programm zur Bestimmung von Cadmium ist das Signal noch nicht optimal faßbar und daher noch verbesserungswürdig. Jedoch wurde auf eine weitere Optimierung im Rahmen dieser Dissertation verzichtet, da die Meßwerte von Cadmiumstandardlösungen und die Wiederholungsmessungen von Cd/Ca-Analysen an einer reichhaltigen Foraminiferenprobe ('Foraminiferenstandard' M16017) reproduzierbar waren. Eine Abhängigkeit des Cd-Signals von dem im Bereich von 0,003 und 0,02 mol/l schwankenden Ca-Gehalt der Probe konnte nicht festgestellt werden. Damit die Calciumkonzentration diesen Konzentrationsbereich nicht überschreiten konnte, wurden Proben mit größerem Calcitrückstand in einem entsprechend größeren Säurevolumen gelöst.

Wie der Einbau von Cd und  $\delta^{13}\text{C}$  in das Calcitgitter im Detail erfolgt, ist noch ungeklärt. Gesichert ist, daß es sich nicht um einen vorrangig thermodynamisch (Morse und Bender, 1990) oder durch chemische Sorption (van der Weijden et al., 1997) gesteuerten Prozeß handelt, sondern vielmehr um eine biologische Steuerung. Eine genaue quantitative Beschreibung dieser Einflüsse mit Hilfe einer mathematischen Formel ist jedoch nicht möglich. Daher muß auch hier wiederum auf empirische Beziehungen, d.h. die Ermittlung von

empirischen Verteilungskoeffizienten ( $\text{Cd}/\text{Ca}$  im Calcit zu  $\text{Cd}/\text{Ca}$  im Meerwasser; Boyle, 1981) zurückgegriffen werden, um das in den Foraminiferengehäusen gemessene  $\text{Cd}/\text{Ca}$ -Verhältnis in einen Cadmium-Wasserwert ( $\text{Cd}_w$ -Wert) und schließlich in einen Phosphatgehalt zurück zu übersetzen. Die genaue Bedeutung dieses Koeffizienten wurde von mehreren Autoren untersucht (Boyle, 1981; Hester und Boyle, 1982; Boyle, 1988; Morse und Bender, 1990; Boyle, 1992; Boyle et al., 1995; Rosenthal et al., 1997; van der Weijden et al., 1997), wobei eine Tiefenabhängigkeit des Quotienten festgestellt wurde, die als Hinweis auf eine Druckabhängigkeit gedeutet wird.



**Abbildung 4-8** An Wasserproben (M39/1) gemessene  $\text{Cd}/\text{Ca}$ -Verhältnisse aus dem Atlantik (Kreise) und dem Golf von Cadiz (Dreiecke). Offene Symbole bezeichnen die unter Verwendung des globalen Ca-Mittelwertes von  $0,01\text{ mol/l}$  berechneten  $\text{Cd}/\text{Ca}$ -Verhältnisse, ausgefüllte Symbole die unter Berücksichtigung der gemessenen Ca-Konzentration berechneten Verhältnisse. Die Wassermassen des MOW, NACW und NADW sind durch verschiedene Graustufen hinterlegt. Weiterhin sind durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten charakterisierten Tiefenbereiche ( $< 1150\text{ m}$ ,  $1150 - 3000\text{ m}$ ,  $> 3000\text{ m}$ ) (Boyle, 1994) gekennzeichnet.

Zur Berechnung des empirischen Verteilungskoeffizienten ( $\text{Cd}/\text{Ca}$  im Foraminiferencalcit zu  $\text{Cd}/\text{Ca}$  im Meerwasser) leitete Boyle die Cadmiumkonzentration im Meerwasser über die globale Cd:Phosphatkorrelation aus Phosphatkonzentrationen ab und verwendete den globalen Mittelwert der Calciumkonzentration im Meerwasser von  $0,01\text{ mol/l}$  (Boyle, 1992). Die an Foraminiferengehäusen gemessenen  $\text{Cd}/\text{Ca}$ -Werte zu den  $\text{Cd}/\text{Ca}$ -Werten des Meerwassers ins Verhältnis gesetzt ergaben eine Ansammlung von offensichtlich wassertiefenabhängigen Verteilungskoeffizienten, aus denen ein 'empirischer Verteilungskoeffizient' abgeleitet wurde. Bei dieser Methode entsteht die erste Unsicherheit durch die Verwendung von aus Phosphatgehalten abgeschätzten Cadmiumgehalten anstelle von gemessenen Cd-Werten. Eine weitere Ungenauigkeit entsteht bei der Verwendung des globalen

Mittelwertes der Ca-Konzentration im Meerwasser. Der Effekt dieser Unsicherheiten kann anhand der während der Meteorfahrt M39/1 genommenen Wasserproben, an denen Cadmium, Calcium und Phosphat gemessen wurde, demonstriert werden (Abbildung 4-8). Die gemessenen Werte sind durchweg höher als der globale Mittelwert, d.h. der anhand der Meßwerte erwartete Verteilungskoeffizient  $D_d$  ist größer als der empirische. Der durch die Verwendung des globalen Mittelwertes entstehende prozentuale Fehler liegt zwischen 7 und 12 % (Mittelwerte: 7,6 % für NADW (n=6), 8,4 % für NACW (n=5) und 9,7 % für MOW (n=11), gesamt 8,8 % (n=22)), mit den größten Abweichungen im Bereich des MOW. Dies ist bedingt durch die Abhängigkeit der Calciumkonzentration (wie des Salzgehaltes) im Meerwasser vom Frischwassereintrag, also Flußeintrag und Niederschlag, sowie von Verdunstung. Diese Steuerungsmechanismen sollten allerdings alle Salze und Spurenstoffe, also auch Cadmium und Phosphat, gleichermaßen betreffen, sodaß also noch andere Faktoren eine Rolle spielen sollten. So könnte eine verstärkte Lösung von Carbonaten im Mittelmeerraum, anthropogener Eintrag von Calciumphosphaten wie Apatit und Phosphorit oder von Düngemitteln aus den Küstenregionen hierfür verantwortlich sein. Ein gegenüber dem Cadmium erhöhter Phosphateintrag ergibt sich auch aus der flacheren Steigung der Cd:P-Korrelation (Abbildung 4-3).

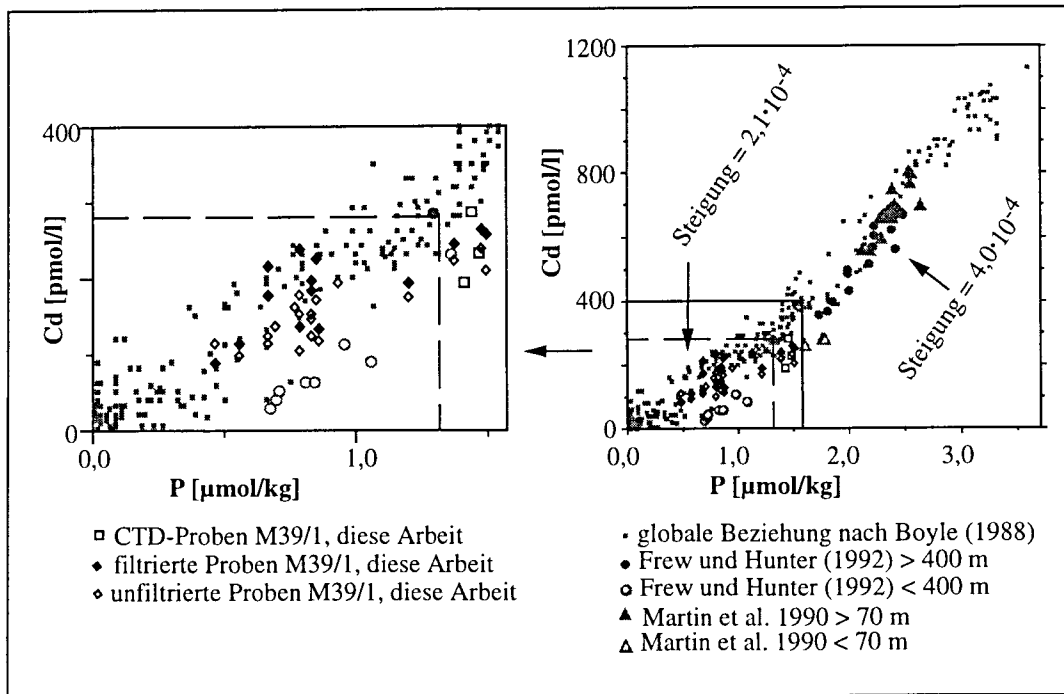


Abbildung 4-9 Globale  $Cd_w:P$ -Beziehung nach Boyle (1994) (graue Symbole). Zusätzlich sind die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Daten eingetragen (schwarze Symbole). Offene Symbole bezeichnen Werte von unfiltrierten Wasserproben, ausgefüllte Symbole Werte von filtrierten Wasserproben. Proben aus GoFlo-Wasserschöpfern sind durch Rauten gekennzeichnet, Proben aus CTD-Niskinflaschen durch Quadrate.

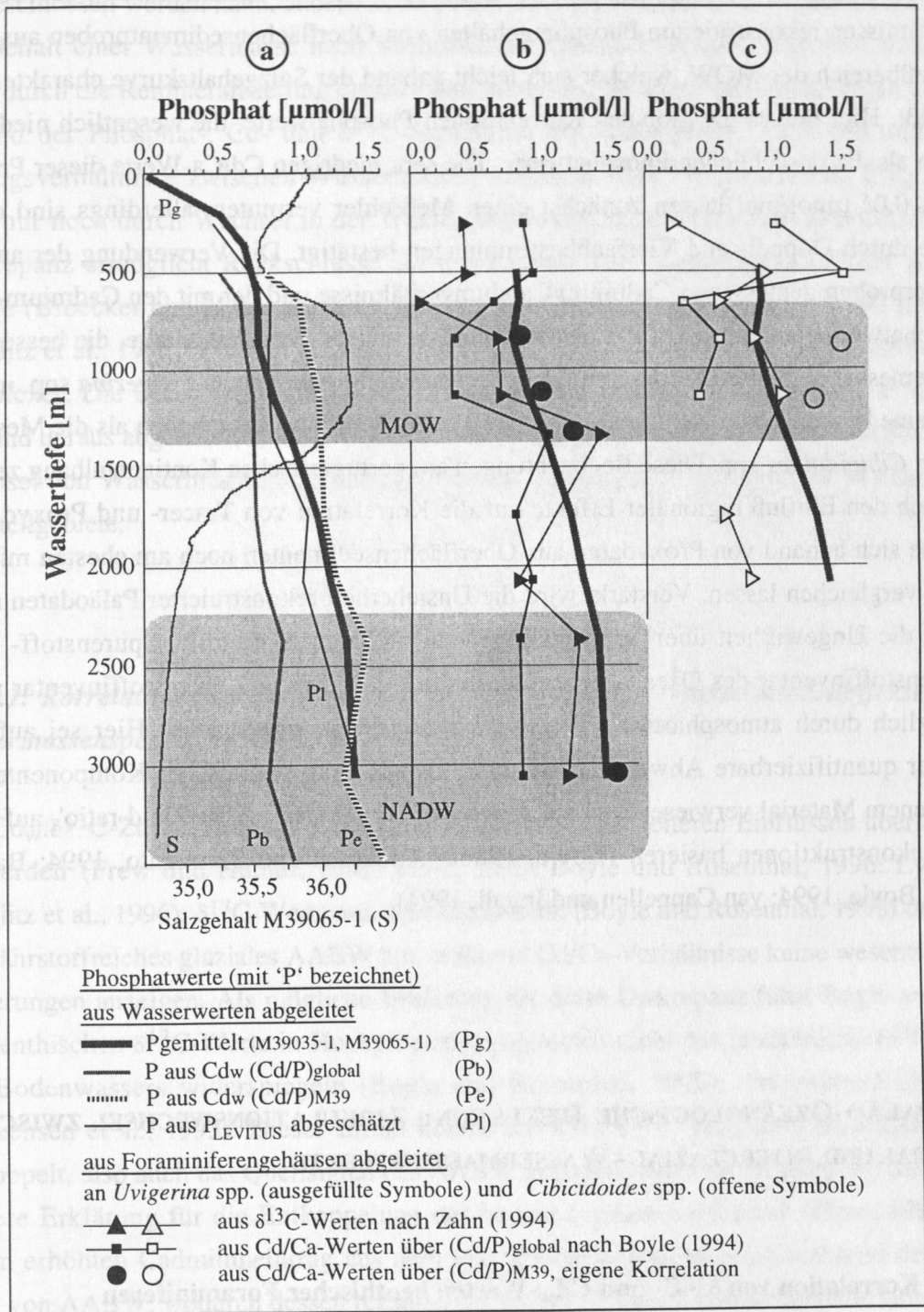
Das globale Bild der Cd:P-Beziehung weist also starke regionale Abhängigkeiten auf, die sich dennoch in ihrer Gesamtheit sehr gut in einen globalen Trend einfügen (Abbildung 4-9). Dies zeigt sich auch an den in  $Cd_w$ -Werte übersetzten Signalen von Cd/Ca-Messungen an benthischen Foraminiferen aus holozänen Sedimentkernabschnitten. Die  $Cd_w$ -Werte sind in Abbildung 4-5 über den Phosphatgehalt der bodennächsten Wasserproben aufgetragen. Dafür werden sowohl die über die empirischen Verteilungskoeffizienten von 1,3 (Kern SO75-26KL) und 2,9 (Kern MD95-2039) ermittelten  $Cd_w$ -Werte als auch die über die im Rahmen dieser Dissertation berechneten Verteilungskoeffizienten von 2,87 (Kern SO75-26KL) und 4,61 (Kern MD95-2039) ermittelten  $Cd_w$ -Werte verwendet. Der für den aus 1099 m Wassertiefe stammenden Kern SO75-26KL anhand des gemessenen Koeffizienten von 2,87 ermittelte  $Cd_w$ -Wert fügt sich offensichtlich besser in die globale Cadmium:Phosphat-Korrelation ein als der mit dem empirisch ermittelten 'globalen' Koeffizienten berechnete  $Cd_w$ -Wert. Dies ist als Hinweis auf regionale Unterschiede in der Verteilung beider Tracer zu werten. Dagegen fügt sich der über den empirischen Koeffizienten ermittelte  $Cd_w$ -Wert des aus 3381 m Wassertiefe stammenden Kernes MD95-2039 gut in die globale Cd:P-Korrelation für nährstoffarme Gebiete ein; der über den gemessenen Verteilungskoeffizienten berechnete  $Cd_w$ -Wert fällt in den Bereich für nährstoffreiche Gebiete. Auch hier drückt sich im Detail eine Abhängigkeit der Verhältnisse von regionalen Bedingungen aus, die im globalen Gesamtbild jedoch weniger stark ins Gewicht fallen.

Der 'Knick' in der globalen Korrelation, als dessen Ursache leicht unterschiedliche Remineralisierungstiefen von Cadmium und Phosphat (Boyle, 1988; Frew und Hunter, 1992; Boyle, 1994; Yeats et al., 1995) und der Einfluß von Cd-angereichertem AABW (Frew, 1995) diskutiert werden, liegt bei einem Phosphatgehalt von  $1,3 \mu\text{mol/l}$ . Dieser Wert ist jedoch nicht als ein absoluter Grenzwert zwischen 'nährstoffarmen' und 'nährstoffreichen' Wassermassen anzusehen, sondern vielmehr als ein Richtwert, der sich aus dem Schnittpunkt der beiden Cd:P-Korrelationsgeraden ergibt (Boyle, 1994). Die Cd:P-Korrelation der relativ jungen und nährstoffarmen Wassermassen des NADW, NACW und des MOW sollte also grundsätzlich über eine regionale Korrelation oder aber über die Korrelationsgeraden der Beziehung für nährstoffarme Gebiete erfolgen.

#### 4.2.3. Tracer- und Proxydaten: Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signalen aus Sedimentoberflächenproben mit gemessenen und extrapolierten Phosphatwerten

Entlang eines Tiefenprofils vor Portugal (246 m bis 2985 m Wassertiefe, zwischen 37°20' und 38°11' N, 9°04' und 9°42'W) wurden  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signale an benthischen Foraminiferen aus Sedimentoberflächenproben gemessen und mit Hilfe der globalen und der im Rahmen der vorliegenden Dissertation ermittelten regionalen Korrelation in Phosphatwerte übertragen. Zusätzlich wurde durch lineare Mittelung von Cd-, Ca- und Phosphatkonzentrationen der während M39/1 genommenen Wasserproben das der jeweiligen Wassertiefe der Oberflächensedimentprobe entsprechende Cd/Ca-Verhältnis aus der Wassersäule ermittelt. Die aus den Proxydaten errechneten Phosphatwerte wurden mit dem an vergleichbarer Position gemessenen Phosphat und dem anhand von interpolierten LEVITUS-Daten abgeschätzten Phosphat verglichen (Abbildung 4-10). Anhand des mit der CTD gemessenen Salzgehaltsprofils der Wasserstation M39065-1 können MOW und NADW unterschieden werden.

Proben aus Wassertiefen geringer als 650 m liegen im Bereich der Gezeitenströme und sind damit noch verstärkten Turbulenzen ausgesetzt. Dies spiegelt sich in der Diskrepanz der Proxydaten von den Phosphatdaten der Wassersäule wider, die um mehr als 0,7  $\mu\text{mol/l}$  von jenen abweichen. In Wassertiefen ab 650 m unterschätzen die aus der globalen Cd:P-Korrelation ermittelten Proxy-Phosphatwerte den tatsächlichen Phosphatgehalt. Mit Ausnahme der 1300 m tiefen Probe (*Uvigerina* spp.) sowie der 819 m und 1103 m tiefen Probe (*Cibicidoides* spp.) ist dies auch der Fall bei den anhand von Isotopendaten ermittelten Phosphatwerten. Das steht im Einklang mit dem bereits anhand der Wasserprobendaten festgestellten Phänomen, daß die globale Cd:P-Korrelation nach Boyle (1994) und die  $\delta^{13}\text{C}$ :P-Korrelation den wahren Phosphatgehalt ab Konzentrationen von 0,7  $\mu\text{mol/l}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ), bzw. 0,8  $\mu\text{mol/l}$  (Cd/Ca) unterschätzen. Durch die geringe Anzahl an Meßwerten von Sedimentoberflächenproben ist die Interpretation erschwert. Allerdings spiegelt die Abbildung den Zusammenhang der Proxydaten mit Phosphat wider und ermöglicht einen Vergleich der verschiedenen Berechnungsverfahren.



**Abbildung 4-10** (a) Salzgehalts- (S) und Phosphatprofil aus der Wassersäule des portugiesischen Kontinentalhangs. Eingetragen sind neben den gemittelten Werten von M39 ( $P_g$ ) die anhand von Cadmiummessungen über die globale Korrelation (Boyle, 1988) und über die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Korrelation ermittelten Phosphatgehalte ( $P_b$  und  $P_e$ ), sowie die anhand von interpolierten LEVITUS-Daten abgeschätzten Phosphatkonzentrationen ( $P_1$ ).

Anhand von Foraminiferengehäusen der Art *Uvigerina* spp. (b) und *Cibicidoides* spp. (c) über die angegebenen Korrelationen und Verteilungskoeffizienten abgeschätzten Phosphatgehalte entlang eines Tiefenprofils am portugiesischen Kontinentalhang.

Der Einfluß des Verteilungskoeffizienten  $D_d$  wird besonders deutlich an den aus Cd/Ca-Verhältnissen rekonstruierten Phosphatgehalten von Oberflächensedimentproben aus dem Einflußbereich des MOW, welcher sich leicht anhand der Salzgehaltskurve charakterisieren läßt. Hier liefern die globalen Korrelationen Phosphatwerte, die wesentlich niedriger liegen als die tatsächlichen Phosphatwerte. Die sehr niedrigen Cd/Ca-Werte dieser Proben von  $\leq 0,01 \mu\text{mol/mol}$  lassen zunächst einen Meßfehler vermuten, allerdings sind diese Werte durch Doppel- und Vierfachbestimmungen bestätigt. Die Verwendung der an den Wasserproben gemessenen Cadmium/Calciumverhältnisse und der mit den Cadmium- und Phosphatwerten erstellten Cd:P-Korrelation ergibt höhere Phosphatgehalte, die besser mit den gemessenen Werten korrelieren. Dabei zeigen die Messungen an *Uvigerina* spp. insgesamt eine bessere Übereinstimmung mit den gemittelten Phosphatgehalten als die Messungen an *Cibicidoides* spp. Diese Beobachtungen am portugiesischen Kontinentalhang zeigen deutlich den Einfluß regionaler Effekte auf die Korrelation von Tracer- und Proxydaten, welche sich anhand von Proxydaten aus Oberflächensedimenten noch am ehesten miteinander vergleichen lassen. Verstärkt wird die Unsicherheit rekonstruierter Paläodaten noch durch die Ungewißheit über Schwankungen im globalen Nährstoff-, Spurenstoff- oder Kohlenstoffinventar des Ozeans, wobei zumindest das globale Kohlenstoffinventar noch zusätzlich durch atmosphärische Wechselwirkungen beeinflusst wird. Hier sei auf nur schwer quantifizierbare Abweichungen durch den Eintrag organischer Komponenten in terrigenem Material verwiesen und auf mögliche Variationen im 'Redfield-ratio', auf dem die Rekonstruktionen basieren (Boyle, 1988a; Anderson und Sarmiento, 1994; Banse, 1994; Boyle, 1994; van Cappellen und Ingall, 1994).

### **4.3. PALÄO-OZEANOLOGISCHE DISKUSSION: ZIRKULATIONSWECHSEL ZWISCHEN GLAZIAL UND INTERGLAZIAL - WASSERMASSENEFFEKTE**

#### **4.3.1. Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ - und $\text{Cd}_w$ -Werten benthischer Foraminiferen**

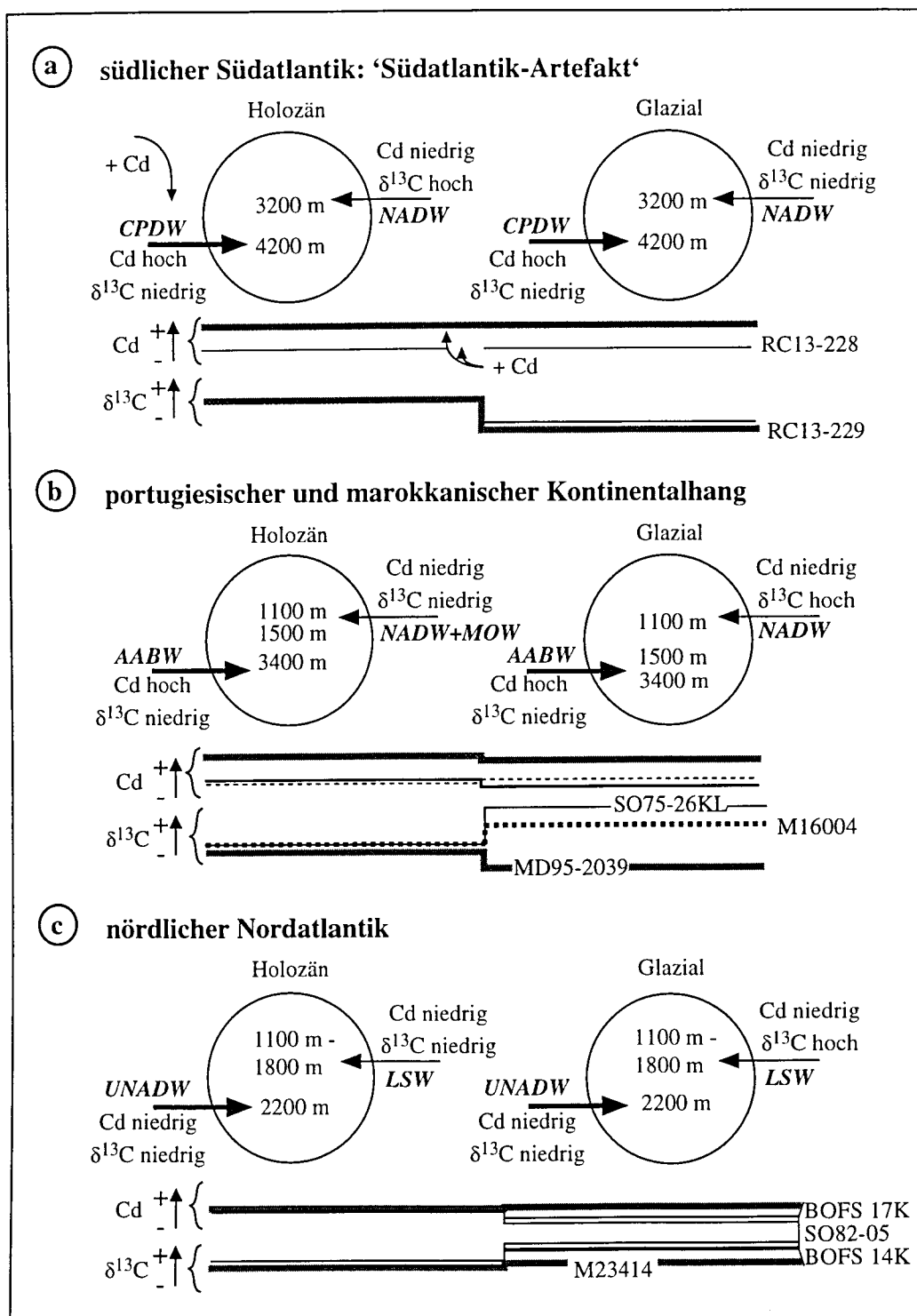
Unter der Annahme, daß das Cd/Ca-Verhältnis im Calcitgehäuse von Foraminiferen direkt an den marinen Nährstoffkreislauf angekoppelt ist, während das  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal zusätzlich einer thermodynamischen Fraktionierung im Zuge des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre unterliegt, läßt sich aus der Diskrepanz beider Signale ein weiterer paläo-ozeanologischer Proxy entwickeln. Solange eine Mischung verschiedener Wassermassen

ausgeschlossen werden kann, ändern sich sowohl das vorgeformte  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal als auch der Cd-Gehalt einer Wassermasse nach Verlassen der Ozean-Atmosphäregrenzschicht nur noch durch die Remineralisierung organischen Materials. So lassen sich im heutigen Ozean anhand der Phosphat-, Cd- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen Strömungspfade, Alter von und Mischungsverhältnisse zwischen Wassermassen kartieren. Das Proxyverhältnis  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$  wird nur noch durch Wechsel in der Wassermassenverteilung beeinflusst. Die  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Diskrepanz ermöglicht Rückschlüsse auf den Einfluß von Gasaustausch mit der Atmosphäre (Broecker und Maier-Reimer, 1992; Lynch-Stieglitz und Fairbanks, 1994; Lynch-Stieglitz et al., 1995). Für den glazialen Ozean ist eine Wassermassenkartierung allerdings komplexer. Die Berechnung glazial-holozäner Unterschiede im Cadmium- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt und daraus abgeleitete  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Unterschiede ermöglichen jedoch eine Aussage über den Wechsel von Wassermassen und Rückschlüsse auf den Einfluß verschiedener Wassermassenquellgebiete.

#### ***4.3.1.1. Korrelation und Diskrepanz von $\delta^{13}\text{C}$ und $\text{Cd}_w$ - Wassermasseneffekte und wassermassenspezifische Abweichungen***

Der  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Zusammenhang scheint im Südatlantik von weiteren Einflüssen überlagert zu werden (Frew und Hunter, 1992; Frew, 1995; Boyle und Rosenthal, 1996; Lynch-Stieglitz et al., 1996).  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus dem Südatlantik (Boyle und Rosenthal, 1996) deuten auf nährstoffreiches glaziales AABW hin, während Cd/Ca-Verhältnisse keine wesentlichen Änderungen anzeigen. Als mögliche Erklärung für diese Diskrepanz führt Boyle an, daß die benthischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Hochproduktionsgebieten nicht das tatsächliche  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  des Bodenwassers widerspiegeln (Boyle und Rosenthal, 1996), ('Mackensen-Effekt'; Mackensen et al., 1993). Dieser Effekt könnte das  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis im Südatlantik entkoppelt, also auch das Quellsignal des AABW geändert haben (Abbildung 4-11a). Eine weitere Erklärung für die Entkoppelung der beiden Signale sieht Frew (Frew, 1995) in einem erhöhten Cadmiumeintrag aus dem antarktischen Schelfbereich während der Bildung von AABW, wodurch dessen rezentes Quellsignal höhere Cadmiumgehalte simuliert. Das NADW ist heute im Südatlantik bis in Tiefen von 3200 m zu verfolgen und zeichnet sich durch niedrige Cd-Gehalte und ein hohes  $\delta^{13}\text{C}$  aus (Boyle und Rosenthal, 1996). Das im Glazial hier stärker vorherrschende AABW ist durch ähnlich niedrige Cd-Gehalte, aber deutlich geringere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als GNAIW charakterisiert.





**Abbildung 4-11** Schematisierte Darstellung der  $Cd_w$ - und  $\delta^{13}C$ -Verhältnisse sowie der glazialen und holozänen Wassermasseneinflüsse für (a) den Südatlantik in Wassertiefen von 3200 und 4200 m, (b) den portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang in Wassertiefen von 1100 m, 1500 m und 3400 m und (c) den nördlichen Nordatlantik in Wassertiefen von 1100 - 2200 m. Die Darstellung beruht auf gemittelten Proxydaten benthischer Foraminiferen der Kerne RC13-228 (22°20'S, 11°12'E, 3204 m), RC13-229 (25°30'S, 11°20'E, 4191 m), (Boyle und Rosenthal, 1996) (a), SO75-26KL, M16004 und MD95-2039 und BOFS 14K und 17K (Bertram, 1995), SO82-05 und M23414. Die  $Cd$ -Werte südatlantischer Quellwassermassen implizieren einen gleichbleibenden glazial-holozänen Nährstoffgehalt, die  $\delta^{13}C$ -Werte einen heute geringeren Nährstoffgehalt als im letzten Glazial ('Südatlantik-Artefakt').

Am portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang zeigt sich deutlich, daß der aus einer Wassertiefe von 3381 m stammende Kern MD95-2039 ein ähnliches glazial-holozänes Muster aufweist wie das südatlantische Tiefenwasser in Wassertiefen von 3200 m. Dies bedeutet, daß er heute im Einflußbereich von LNADW liegt und im Glazial von AABW-Ausläufern mit geringeren  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen und  $\text{Cd}_w$ -Gehalten umgeben war (Abbildung 4-11b).  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\text{Cd}_w$ -Signale des aus einer flacheren Wassertiefe von 1099 m stammenden Kernes SO75-26KL deuten auf einen im Glazial verringerten Nährstoffgehalt von UNADW und MOW hin. Dieselbe Tendenz zeigt das  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des vom marokkanischen Kontinentalhang aus 1512 m Wassertiefe stammenden Kernes M16004. Allerdings ist hier eine deutliche Diskrepanz zwischen den  $\delta^{13}\text{C}$  und den  $\text{Cd}_w$ -Werten festzustellen, was darauf hindeutet, daß im Glazial entlang des marokkanischen Kontinentalhanges in diesem Wasserstockwerk eine Mischung aus NADW und AAIW strömte oder aber eine dritte Wassermasse anderen Ursprungs.

Anhand der Kerne BOFS 17K (1150 m), SO82-05 (1416 m), BOFS 14K (1756 m) und M23414 (2196 m) kann die Situation schematisch für den nördlichen Nordatlantik rekonstruiert werden (Abbildung 4-11c). Hier zeigt sich ein einheitlicher Trend der aus Wassertiefen zwischen 1000 und 1800 m stammenden Kerne, die im Glazial von nährstoffärmeren Wassermassen überlagert waren als heute. Auffallend ist der gegenteilige Verlauf der Spurenmetall- und  $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von Kern M23414 aus 2196 m Wassertiefe. Hier deutet das  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal auf eine im Glazial leicht an Nährstoffen abgereicherte Wassermasse hin, während das Spurenmetallsignal eine geringfügig nährstoffangereicherte Wassermasse anzeigt. Die Abweichungen im Cadmiumsignal sind jedoch minimal und können als gleichbleibendes Signal interpretiert werden. Damit scheint das  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal vom Spurenmetallsignal entkoppelt zu sein, sodaß die Proxysignale benthischer Foraminiferen aus Kern M23414 im Glazial die Signale einer bei geringeren Bildungstemperaturen entstandenen Wassermasse ähnlichen Nährstoffgehaltes widerspiegeln dürften. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus numerischen Modellierungen von Seidov et al. (1996) und Seidov und Haupt (1997) die die heutigen Strömungsverhältnisse für Wassertiefen von 2020 m im nordatlantischen Raum im Vergleich zu den glazialen Verhältnissen modellierten. Demnach reduzierte sich die NADW-Konvektion auf 70 % des heutigen Wertes und das Konvektionsgebiet verschob sich um ca.  $10^\circ$  nach Südwesten und damit dichter an die Lokation von Kern M23414, der somit das Signal einer besser ventilierten, jungen Wassermasse aufzeichnen sollte.

### 4.3.2. $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ - Ableitung von $\delta^{13}C_{as}$ als konservativem Tracer

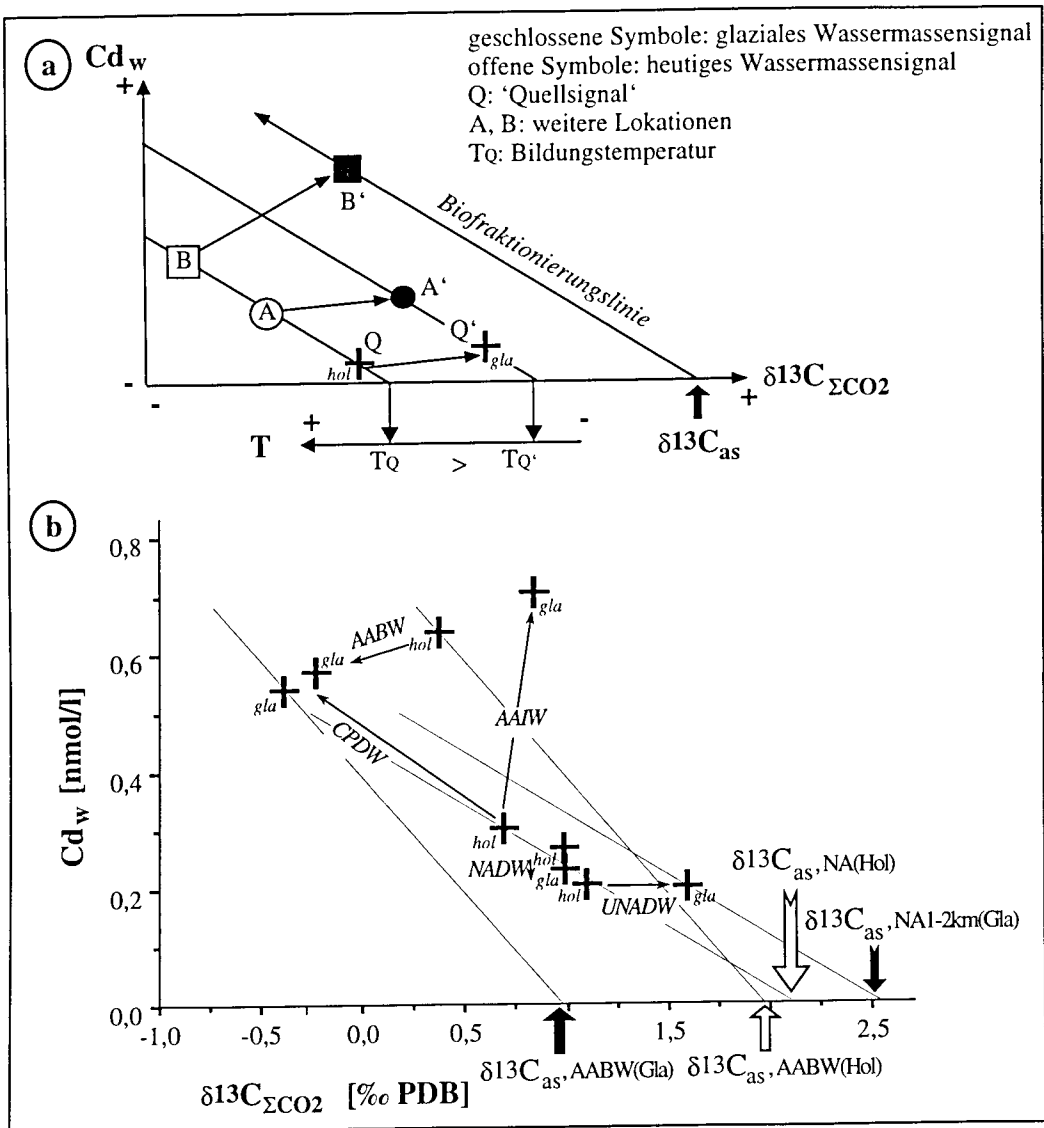


Abbildung 4-12 (a) Ableitung von  $\delta^{13}C_{as}$ -Werten: offene Symbole bezeichnen holozäne  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisse, ausgefüllte die glazialen Verhältnisse. Q bezeichnet das 'Quellsignal' einer Wassermasse, die heute die Lokationen der Gebiete A und B beeinflusst, und deren  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnis mit fortschreitender Entfernung vom Quellgebiet durch Remineralisierung entlang der Biofraktionierungslinie (in Pfeilrichtung) zu schlechter ventilierten Werten verschoben wird. Q' bezeichnet das 'glaziale Quellsignal', der Pfeil charakterisiert durch Länge und Richtung die glazial-holozäne  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verschiebung dieses 'Quellsignales'. Die Lokation A erfährt dieselbe Verschiebung, Lokation B hingegen befindet sich im Glazial im Einflußgebiet einer Wassermasse mit abweichendem 'Quellsignal'. Der  $\delta^{13}C_{as}$ -Wert der jeweiligen Wassermasse folgt aus der Extrapolation der  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisse entlang der Biofraktionierungslinie (entgegen der Pfeilrichtung) auf ein cadmiumfreies  $^{13}C_{\Sigma CO_2}$ . Zusätzlich ist die Übersetzung des so ermittelten  $\delta^{13}C_{as}$ -Wertes in ein Temperatursignal  $T_Q$  angedeutet.

(b) Heutige (offene Symbole) und glaziale (ausgefüllte Symbole) 'Quellsignale' charakteristischer Wassermassen aus dem nördlichen Nordatlantik (NA) und antarktischen Boden- und Zwischenwasser (AABW, AAIW) nach Boyle (1992) und Lynch-Stieglitz (1996). Eingetragen sind weiterhin die Biofraktionierungslinien für nährstoffreiche und -arme Wassermassen, die in (a) erklärten glazial-holozänen Verschiebungen der  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Signale und die entsprechenden  $\delta^{13}C_{as}$ -Werte.

In Abbildung 4-12a ist die Ableitung von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Werten demonstriert. Die mittleren  $\text{Cd}_w$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von benthischen Foraminiferen charakterisieren den 'Durchlüftungsgrad' einer Wassermasse, sodaß eine Extrapolation des  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Signales entlang der Biofraktionierungslinie auf einen  $\text{Cd}_w$ -Wert von Null den  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  für phosphatfreies Oberflächenwasser wiedergeben sollte. Dieser hier als ' $\delta^{13}\text{C}$ -air-sea-exchange' ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ ) bezeichnete Wert (Lynch-Stieglitz und Fairbanks, 1994) sollte das  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  einer Oberflächenwassermasse widerspiegeln, die hinsichtlich des Gasaustausches im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht. Dieser  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Wert läßt sich in ein Temperatursignal übersetzen, welches die einem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Bildungstemperatur der betreffenden Wassermasse charakterisiert (Mook et al., 1974). Jedoch gehen die Cadmiumkonzentrationen an der Ozeanoberfläche weder auf Null zurück, noch verweilen die Wassermassen im Konvektionsgebiet hinreichend lange an der Meeresoberfläche, um ein solches im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Isotopensignal anzunehmen. Damit stellt dieser  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Wert sicherlich ein nur 'teilequilibriertes' Signal dar, welches sich jedoch zur Charakterisierung von Wassermassen verwenden läßt, da es nach der Konvektion der Wassermasse in größere Tiefen nicht mehr von biologischen und thermodynamischen Faktoren beeinflusst wird. Bei der 'chemischen Alterung' der Wassermasse und der damit einhergehenden Zuführung remineralisierter organischer Abbauprodukte verlagert sich das  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Verhältnis entlang der Biofraktionierungslinie in Richtung höherer Cadmiumgehalte und geringerer  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Werte; das Verhältnis beider Signale zueinander sollte jedoch unverändert bleiben. Änderungen der Abweichung von  $\text{Cd}_w$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$  zueinander können lediglich durch eine Beimischung von Wassermassen mit einem eigenen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$  herbeigeführt werden.

Das  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Signal von nordatlantischen Wassermassen sollte im glazialen Ozean den kälteren Umgebungstemperaturen entsprechend zu schwereren Werten hin verschoben sein. Glaziale antarktische Wassermassen hingegen sollten entsprechend einer höheren Produktivität (Kumar et al., 1995; François et al., 1997) durch ein negatives  $\delta^{13}\text{C}$ - gekennzeichnet sein, was eine Verschiebung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Signal dieser Wassermassen zu leichteren Werten hin erwarten läßt (Kumar et al., 1995; François et al., 1997). Das glaziale Quellsignal  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$  charakterisiert eine glaziale Wassermasse, deren  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Verhältnis sich während der 'chemischen Alterung' der Wassermasse nur entlang der Biofraktionierungslinie ändert. Befindet sich eine Lokation im Glazial und im Holozän im Einflußbereich derselben Wassermasse, so sollte sich ihr holozänes  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Verhältnis entlang der Biofraktionierungslinie auf das holozäne  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Quellsignal und im Glazial auf das glaziale  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Quellsignal dieser Wassermasse extrapolieren lassen. Das Quellsignal legt die Lage der Biofraktionierungslinie fest und die Verschiebung des  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ -Verhältnis-

ses des Quellsignales legt die Verschiebung des  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisses der beeinflussten Lokation fest. Befand sich die Lokation im Glazial im Einflußbereich einer anderen Wassermasse als im Holozän, so sollte sich die Verschiebung ihres  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisses aus den Verschiebungen der beteiligten Ursprungswassermassen rekonstruieren lassen.

Die glazial-holozänen Verschiebungen im  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnis der die Hydrographie des Nordatlantiks prägenden Wassermassen bewegen sich also nicht entlang der gleichen Biofraktionierungslinien (Abbildung 4-12b), da sich ihre holozänen  $\delta^{13}C_{as}$ -Quellsignale von den glazialen Signalen unterscheiden. Für die nordatlantischen Wassermassen ist die über die für nährstoffarme Gebiete beobachtete Cd:P-Korrelation festgelegte Biofraktionierungslinie eingetragen (Steigung  $2,1 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol), für die antarktischen Wassermassen die für nährstoffreichere Gebiete (Steigung  $4,0 \cdot 10^{-4}$  pmol/ $\mu$ mol). Der Unterschied zwischen den glazialen und interglazialen  $\delta^{13}C_{as}$ -Quellsignalen ist für die jeweiligen Wassermassen charakteristisch, jede weitere Änderung der  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verhältnisse derselben Wassermasse sollte entlang der Biofraktionierungslinien verlaufen.

#### ***4.3.2.1. $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ - Hinweise auf Wassermassen und Zirkulationsmuster im Glazial und während Schmelzwasserereignissen***

Die Änderung zwischen  $Cd_w$  und  $\delta^{13}C$  in den Kernen BOFS 17K, SO82-05 und BOFS 14K aus dem Bereich des LSW in Wassertiefen von 1150 m, 1416 m, und 1756 m erfolgt im Glazial durch eine Verschiebung zu höheren  $\delta^{13}C$ - und niedrigeren  $Cd_w$ -Werten (Abbildung 4-13a). Die Verschiebung deutet darauf hin, daß sie im Glazial besser durchlüftet als heute und von einer Wassermasse mit demselben  $\delta^{13}C_{as}$ -Quellsignal überlagert waren. Aufgrund der Tatsache, daß die Verschiebung der  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Signale dieser drei Kerne im Wechsel von Glazial zu Interglazial sehr ähnlich ist, kann der  $\delta^{13}C_{as}$ -Mittelwert stellvertretend als das Quellsignal der nördlichen nordatlantischen Wassermassen im Tiefenstockwerk von 1-2 km angesehen werden. Dieses Signal entspricht auch dem heutigen  $\delta^{13}C_{as}$ -Wert des Kernes M23414 aus einer Wassertiefe von 2196 m, der sich heute wie im Glazial im Einflußbereich des Oberen Nordatlantischen Tiefenwassers (UNADW) befindet (Sarnthein et al., 1994; Jung, 1996; Weinelt et al., 1996). Kern M23414 ist der südlichste und zugleich tiefste der betrachteten Kerne aus dem nördlichen Nordatlantik, sein glaziales  $\delta^{13}C_{as}$ -Signal weist einen geringfügig schwereren Wert auf als das der flacheren, nördlicheren Kerne. Das  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Signal unterscheidet ihn jedoch deutlich von diesen, er war also im Glazial von einer etwas schlechter ventilerten Was-

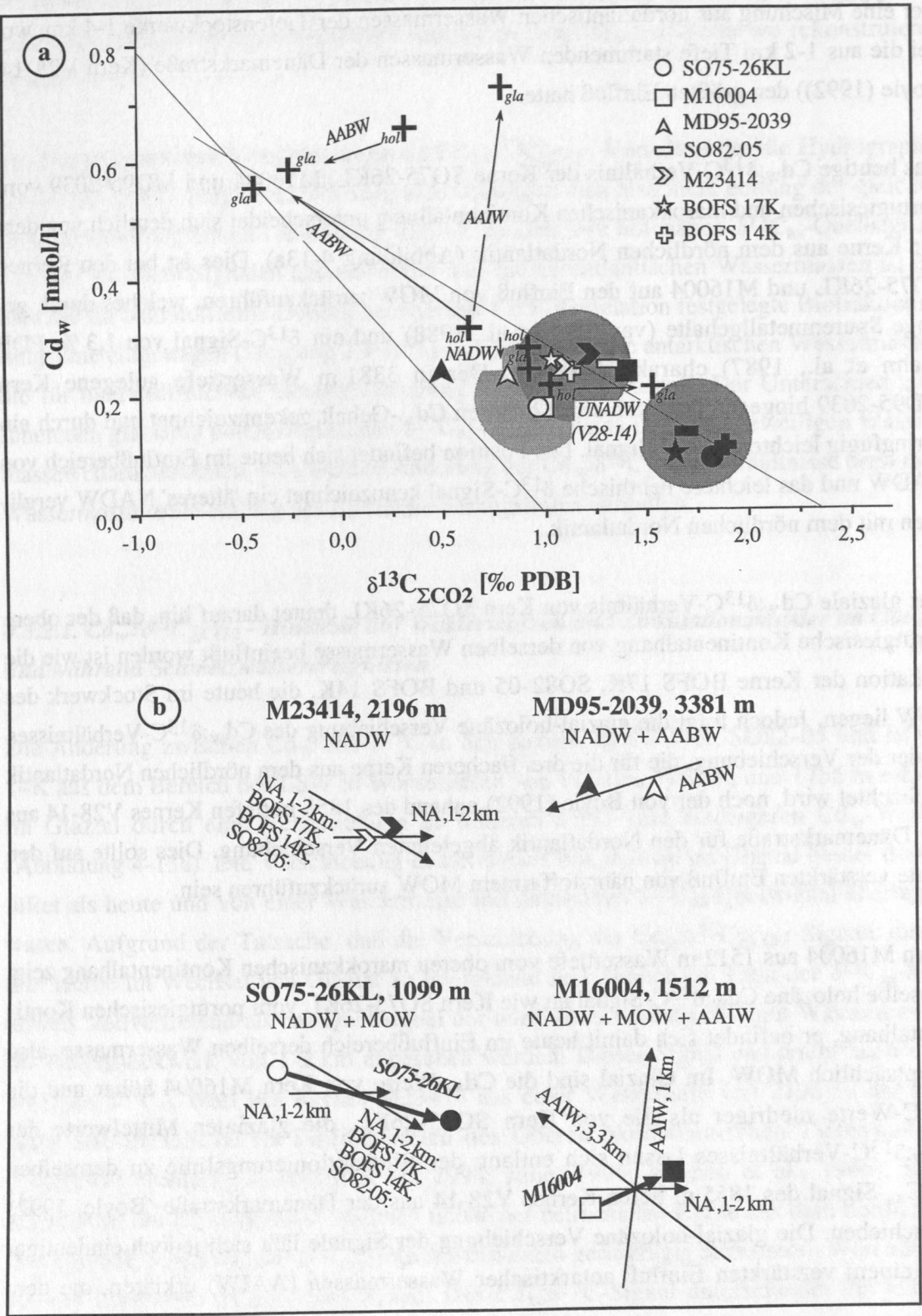
sermasse umgeben. Anhand der glazial-holozänen  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verschiebungen charakteristischer Wassermassen (vergleiche Abbildung 4-12b) kann die Zusammensetzung der glazialen Wassermasse abgeschätzt werden (Abbildung 4-13b). Für Kern M23414 ergibt sich hier eine Mischung aus nordatlantischen Wassermassen der Tiefenstockwerke 1-4 km, wobei die aus 1-2 km Tiefe stammenden Wassermassen der Dänemarkstraße (Kern V28-14; Boyle (1992)) den größten Einfluß hätte.

Das heutige  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnis der Kerne SO75-26KL, M16004 und MD95-2039 vom portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang unterscheidet sich deutlich von dem der Kerne aus dem nördlichen Nordatlantik (Abbildung 4-13a). Dies ist bei den Kernen SO75-26KL und M16004 auf den Einfluß von MOW zurückzuführen, welches durch geringe Spurenmetallgehalte (van Geen et al., 1988) und ein  $\delta^{13}C$ -Signal von 1,3 ‰ PDB (Zahn et al., 1987) charakterisiert ist. Der in 3381 m Wassertiefe gelegene Kern MD95-2039 hingegen ist durch einen höheren  $Cd_w$ -Gehalt gekennzeichnet und durch ein geringfügig leichteres  $\delta^{13}C$ -Signal. Die Position befindet sich heute im Einflußbereich von NADW und das leichtere benthische  $\delta^{13}C$ -Signal kennzeichnet ein 'älteres' NADW verglichen mit dem nördlichen Nordatlantik.

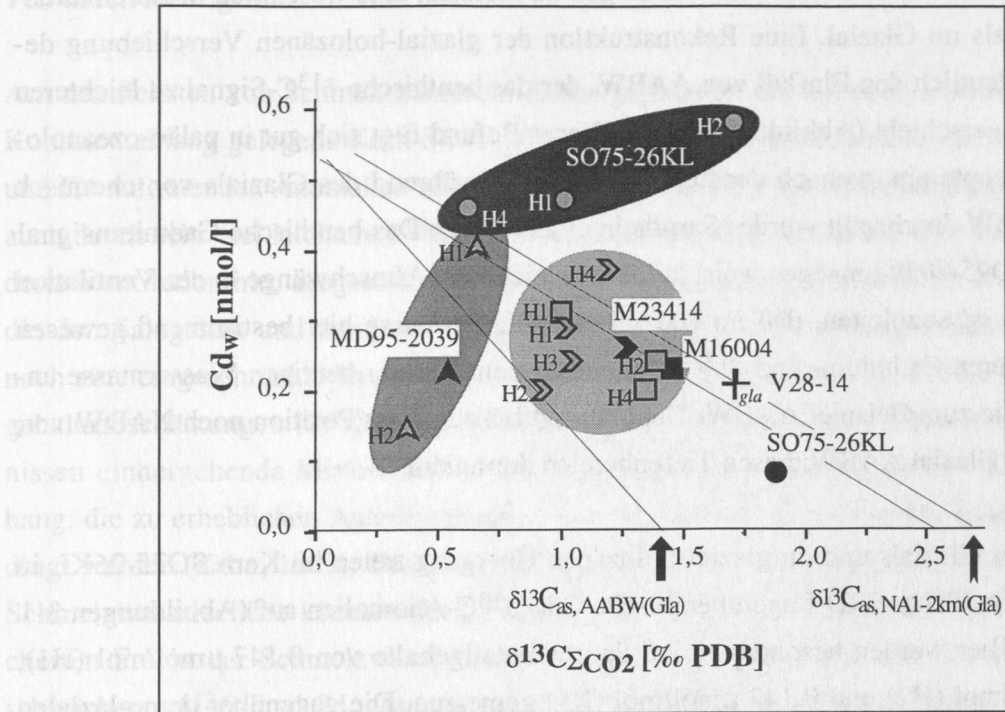
Das glaziale  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnis von Kern SO75-26KL deutet darauf hin, daß der obere portugiesische Kontinentalhang von derselben Wassermasse beeinflusst worden ist wie die Lokation der Kerne BOFS 17K, SO82-05 und BOFS 14K, die heute im Stockwerk des LSW liegen. Jedoch folgt die glazial-holozäne Verschiebung des  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisses weder der Verschiebung, die für die drei flacheren Kerne aus dem nördlichen Nordatlantik beobachtet wird, noch der von Boyle (1992) anhand des 1855 m tiefen Kernes V28-14 aus der Dänemarkstraße für den Nordatlantik abgeleiteten Verschiebung. Dies sollte auf den heute verstärkten Einfluß von nährstoffarmem MOW zurückzuführen sein.

Kern M16004 aus 1512 m Wassertiefe vom oberen marokkanischen Kontinentalhang zeigt dasselbe holozäne  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Signal an wie Kern SO75-26KL vom portugiesischen Kontinentalhang, er befindet sich damit heute im Einflußbereich derselben Wassermasse, also hauptsächlich MOW. Im Glazial sind die  $Cd_w$ -Werte von Kern M16004 höher und die  $\delta^{13}C$ -Werte niedriger als die von Kern SO75-26KL, die glazialen Mittelwerte des  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisses lassen sich entlang der Biofraktionierungslinie zu demselben  $\delta^{13}C_{as}$ -Signal des 1855 m tiefen Kernes V28-14 aus der Dänemarkstraße (Boyle, 1992) verschieben. Die glazial-holozäne Verschiebung der Signale läßt sich jedoch eindeutiger mit einem verstärkten Einfluß antarktischer Wassermassen (AAIW) erklären, die dem

nordatlantischen Signal eine nährstoffreichere und schlechter ventilierte Komponente überprägen (Abbildung 4-13b).







**Abbildung 4-14 (oben)**  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Diagramm der den Schmelzwasserschüben entsprechenden Signale der Kerne SO75-26KL (Kreise), MD95-2039 (Dreiecke), M16004 (Quadrate) und M23414 (gekipptes V). Zusätzlich sind die glazialen Signale dieser Kerne (schwarz ausgefüllte Symbole) eingetragen, sowie die glazialen Signale der 1-2 km und 3-4 km tiefen Wassermassen aus dem nördlichen Nordatlantik (siehe Abbildung AD12b) und die glazialen  $^{13}C_{as}$ -Signale von AABW. Die Biofraktionierungslinien sind durch feine Linien angedeutet.

**Abbildung 4-13 (links)** (a)  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Diagramm für die bearbeiteten Kerne aus dem nördlichen Nordatlantik, vom portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang sowie der Kerne BOFS 14K und 17K. Zusätzlich sind die Biofraktionierungslinien eingezeichnet sowie die Signale charakteristischer Wassermassen (siehe Abbildung 4-2b). Offene Symbole kennzeichnen holozäne Verhältnisse, ausgefüllte glaziale. Die holozänen  $Cd_w$ -Werte entsprechen den im Rahmen der vorliegenden Dissertation erhobenen Meßwerten von Wasserproben (M39035 und M39065 stellvertretend für die Positionen SO75-26KL, MD95-2039 und M16004). Für die Positionen der Kerne SO82-05, BOFS 14K, BOFS 17K und M23414 wurden den Wassertiefen entsprechende Werte aus Danielsson (1985) verwendet. Anhand dieser holozänen  $Cd_w$ -Werte und dem holozänen benthischen  $Cd/Ca$ -Verhältnis wurde sodann ein Verteilungskoeffizient  $D_d$  und aus den glazialen  $Cd/Ca$ -Verhältnissen benthischer Foraminiferen die glazialen  $Cd_w$ -Werte ermittelt.

(b) Rekonstruktion der glazial-holozänen  $Cd_w:\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$ -Verschiebungen aus (a) über den Einfluß charakteristischer Wassermassen (siehe Abbildung 4-12b) für die Kerne M23414, MD95-2039, SO75-26KL und M16004. Länge und Richtung der Pfeile sind festgelegt durch die an den Positionen der Kerne dominierenden glazial-holozänen Verschiebungen der charakteristischen Wassermassen.



Eine ähnliche Verschiebung des  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisses zeigen die Daten des Kernes MD95-2039, der unterhalb des Zwischenwasserstockwerkes aus einer Tiefe von 3381 m stammt. Die  $\delta^{13}C$ -Werte dieses Kernes zeigen im Holozän eine wesentlich bessere Durchlüftung an als im Glazial. Eine Rekonstruktion der glazial-holozänen Verschiebung demonstriert deutlich den Einfluß von AABW, der das benthische  $\delta^{13}C$ -Signal zu leichteren Werten hin verschiebt (Abbildung 4-13b). Dieser Befund fügt sich gut in paläo-ozeanologische Konzepte ein, wonach der tiefe Nordatlantik während des Glazials von chemisch 'altem' AABW durchspült wurde (Sarnthein et al., 1994). Das benthische Cadmiumsignal im Kern MD95-2039 hingegen weist keine vergleichbaren Umschwünge in der Ventilation aus. Daraus ist abzuleiten, daß im Glazial eine Wassermasse hier bestimmend gewesen sein muß, deren Cadmium- und  $\delta^{13}C$ -Signal sich von dem der heutigen Wassermasse unterschied, wie zum Beispiel AABW. Heute dringt bis zu dieser Position noch NADW vor, während im Glazial AABW diesen Tiefenbereich dominierte.

Während des Glazials und im glazial-holozänen Übergang treten im Kern SO75-26KL in den dort befindlichen IRD-Lagen benthische  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Anomalien auf (Abbildungen 3-1 und 4-14). Hier werden besonders hohe Spurenmetallgehalte von 0,147  $\mu\text{mol/mol}$  (H1), 0,179  $\mu\text{mol/mol}$  (H2) und 0,143  $\mu\text{mol/mol}$  (H4) gemessen. Die gegenüber dem glazialen Hintergrund deutlich negativeren  $\delta^{13}C$ -Werte (mit Ausnahme von H2) zeigen eine erheblich verminderte Ventilation vor Portugal an (Zahn et al., 1997). Während das Auftreten von Schmelzwasserschüben im Zwischenwasserstockwerk vor Portugal noch großen Einfluß auf die Wassermassenzirkulation ausgeübt hat, läßt sich am marokkanischen Kontinentalhang nur noch während H1 eine deutliche Anomalie feststellen, die sich entlang der Biofraktionierungslinie auf das glaziale  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnis zurückführen läßt. Die den Ereignissen H2 und H4 entsprechenden Signaturen gruppieren sich um die glaziale Signatur. In dem 3381 m tiefen Kern MD95-2039 zeigen sich hauptsächlich auf einem erhöhten, bzw. erniedrigten Cadmiumgehalt beruhende Anomalien mit nur geringen Schwankungen im  $\delta^{13}C$ -Wert während der durch IRD-Ablagerungen dokumentierten Schmelzwasserereignisse. Somit liegt hier der Verdacht nahe, daß sie durch ein nicht näher erklärbares 'Signalrauschen' des  $Cd/Ca$ -Verhältnisses benthischer Foraminiferen (vergleiche Abbildung 3-3) hervorgerufen werden. Die  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisse der in Kern M23414 aus den IRD-Lagen H1, H2, H3 und H4 und in Kern M16004 aus H1, H2 und H4 stammenden benthischen Foraminiferen werden durch negativere  $\delta^{13}C$ -Werte verglichen mit dem glazialen Mittelwert geprägt. In Kern M23414 zeichnen sich H1 und H4 durch einen höheren  $Cd_w$ -Wert als den glazialen aus, H2 und H3 durch einen niedrigeren. In Kern M16004 zeichnen sich H1 und H2 durch einen höheren  $Cd_w$ -Wert als den glazialen aus und H4 durch einen niedrigeren. Daraus läßt sich keine konkrete Systematik ableiten, es deutet sich

vielmehr das Zusammenspiel mehrerer Wassermassen an, die sich zum Teil durch höhere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ -Signaturen und daraus abgeleitet höhere Bildungstemperaturen auszeichnen, zum Teil durch niedrigere.

Am deutlichsten von Schmelzwassereinflüssen geprägt ist der am oberen portugiesischen Kontinentalhang gelegene Kern SO75-26KL, bei dem sich insbesondere die während H1 und H4 auftretenden Anomalien nicht nur durch extrem hohe Spurenmetallgehalte, sondern auch durch sehr viel leichtere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auszeichnen. Dies deutet auf eine stark verminderte Ventilation hin, ausgelöst durch Schmelzwasserschübe im nördlichen Nordatlantik, die den Salzgehalt und damit die Wassermassendichte soweit verringert haben, daß nur noch eine eingeschränkte Konvektion stattfinden konnte (Maslin et al., 1995). Paläo-Salzgehaltsabschätzungen für Kern SO75-26KL ergeben außerdem mit Schmelzwasserereignissen einhergehende Minima des Oberflächenwassers am portugiesischen Kontinentalhang, die zu erheblichen Anteilen durch Wassermassen des Laurentischen Eisschildes bedingt werden (Zahn, 1997). Die auffällig hohen benthischen Cadmiumwerte während der Schmelzwasserschübe könnten ihren Ursprung in einer herabsinkenden cadmiumangereicherten Fracht der Schmelzwässer haben. Diese hätten allerdings, wie aus den deutlich schwächeren  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\text{Cd}_w$ -Anomalien im Kern M16004 zu erkennen ist, den marokkanischen Kontinentalhang wesentlich weniger stark beeinflusst. Die charakteristischen Unterschiede im  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis benthischer Foraminiferen von Kern SO75-26KL implizieren systematische Strömungswechsel der nordatlantischen Zwischenwassermassen zwischen heutigen, dem Glazial und den durch IRD gekennzeichneten Schmelzwasserereignissen.

#### **4.3.3. Nordatlantik, iberischer und marokkanischer Kontinentalhang: Strömungsmuster im Holozän, im Glazial und während Schmelzwasserereignissen**

Anhand von Proxydaten und numerischen Paläo-Zirkulationsmodellen (Kellogg, 1987; Sarnthein et al., 1994; Sarnthein et al., 1995; Seidov et al., 1996; Kroon et al., 1997; Seidov und Haupt, 1997) können Konzepte, die die Wassermassenzirkulation vor dem iberischen und marokkanischen Kontinentalhang als Funktion von Klima und Hydrographie charakterisieren, entwickelt werden. Die auf Unterschiede im  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis aufbauende Interpretation der Proxydaten in der vorliegenden Dissertation ergänzt diese Rekonstruktionen im Tiefenstockwerk zwischen 1 und 2 km sowie am portugiesischen Kontinentalhang in 3381 m Wassertiefe.

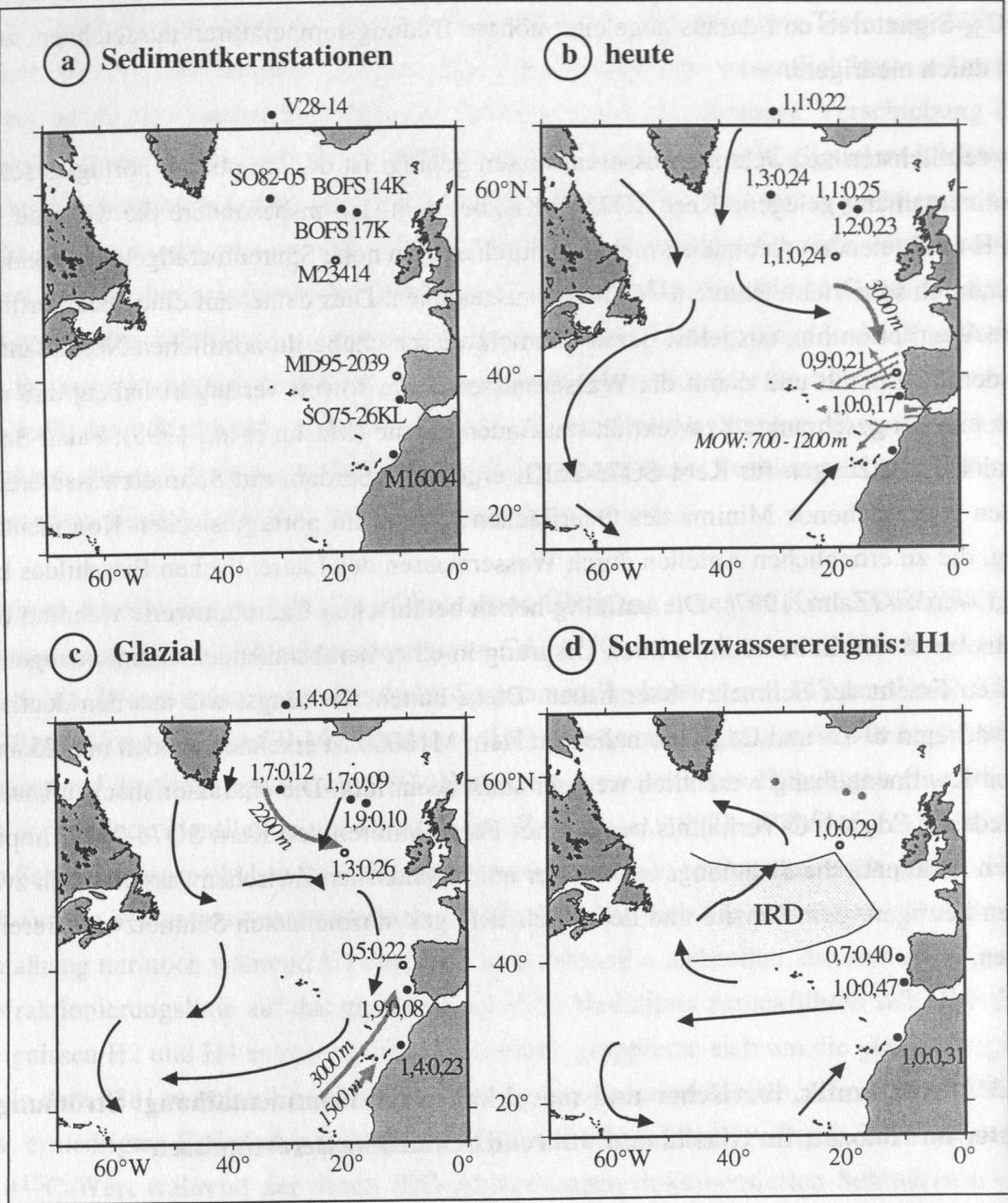


Abbildung 4-15 (a) Geographische Lage der betrachteten Kerne V28-14 (1855 m; Boyle, 1992), BOFS 14K und BOFS 17K (1756 m und 1150 m; Bertram et al., 1995) und SO82-05 (1416 m), M23414 (2196 m), MD95-2039 (3381 m), SO75-26KL (1099 m) und M16004 (1512 m; Cd/Ca diese Arbeit, Isotope siehe Tabellen (2-1) und (2-2). Kerne aus Wassertiefen > 2020 m sind durch offene Kreise gekennzeichnet. Die Rekonstruktion des Strömungsfeldes im heutigen (b), glazialen (c) und von Schmelzwasserschüben beeinflussten (d) Nordatlantik erfolgte in Anlehnung an Seidov (1996) für Wassertiefen von 2020 m. Die Abbildung gibt einen schematischen Überblick über den Wechsel zwischen den von Seidov (1996) postulierten verschiedenen Strömungsmechanismen. Den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation entsprechend sind (breite graue Pfeile) ergänzende Strömungen eingezeichnet, die sich aus dem 2020 m-Horizont herausheben. In den Abbildungen (b) und (c) sind anstelle der Kernbezeichnungen die gemittelten holozänen (a) und glazialen (b)  $\delta^{13}\text{C}:\text{Cd}_w$ -Verhältnisse eingetragen. In (d) wurden die dem Schmelzwasserereignis H1 entsprechenden Werte für die Kerne M23414, MD95-2039, SO75-26KL und M16004 eingetragen.

Eine Rekonstruktion der Wassermassenzirkulation in einer Tiefe von 2020 m (Seidov und Haupt, 1997) (Abbildung 4-15) verdeutlicht die paläozeanographischen Befunde. Dementsprechend werden der nördliche Nordatlantik und die untersuchten Gebiete des portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhangs vordringlich durch das in der Norwegisch-Grönländischen und der Labradorsee gebildete NADW beeinflusst (Abbildung 4-15b). Zusätzlich breitet sich in einem Bereich von 700 bis 1250 m Wassertiefe Mittelmeerausflussswasser von Gibraltar aus radial in den Nordatlantik aus und mischt sich mit dem von Norden her einströmenden NADW. An der Position von Kern SO75-26KL bestimmt es heute zu 30 % die Hydrographie des Zwischenwasserstockwerkes (Zahn et al., 1997), Kern M16004 befindet sich im südlichen Einflußbereich von MOW. Diese Wassermasse sorgt dafür, daß das heutige  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnis beider Positionen nahezu identisch ist, sich aber deutlich von dem NADW-Signal unterscheidet. Die im nördlichen Nordatlantik gelegenen Kerne hingegen befinden sich alle im Einflußgebiet von NADW. Kern SO82-05 liegt allerdings mehr im Einflußbereich von aus der Dänemarkstraße einströmendem Norwegen-Grönlandseewasser, die Kerne BOFS 14K und 17K im Einflußbereich von Labradorseewasser und M23414 vom UNADW. Die Ähnlichkeit von LSW und UNADW drückt sich in ihrem nahezu identischen  $\delta^{13}C_{as}$ -Wert aus, die Wassermassen aus der Norwegen-Grönlandsee hingegen sind durch ein etwas höheres (also kälteres)  $\delta^{13}C_{as}$ -Signal gekennzeichnet (vergleiche Abbildung 4-13a).

Während des Letzten Glazialen Maximums (LGM) (Abbildung 4-15c) liegen die Sedimentkerne flacher als 1800 m Wassertiefe im Nordatlantik im Einflußgebiet von besser ventiliertem UNADW, was sich in der Verschiebung der gemittelten  $\delta^{13}C$ -Werte zu schwereren Werten dokumentiert. Der Einfluß von MOW am oberen portugiesischen Kontinentalhang ging auf 15 % oder weniger zurück (Zahn, 1997), sodaß verstärkt UNADW einströmen und das glaziale  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnis in den Bereich der Kerne aus dem Zwischenwasserstockwerk des nördlichen Nordatlantiks verlagern konnte (vergleiche Abbildung 4-13a). Jedoch dokumentiert der geringe Spurenmetallgehalt einen noch spürbaren Einfluß von MOW. Anhand der numerischen Modellierung des Strömungsfeldes von Seidov et al. (1996) in 2020 m Wassertiefe kann vermutet werden, daß Kern M16004 vom marokkanischen Kontinentalhang ebenso wie Kern SO75-26KL im Glazial verstärkt im Einfluß von UNADW lag. Aus der glazial-holozänen Verschiebung des  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisses im Kern M16004 läßt sich jedoch ein zudem verstärkter Einfluß von AAIW ableiten, der den in einer flacheren hydrographischen Front gelegenen Kern SO75-26KL aber nicht mehr erreicht hat. Die glazial-holozäne Verschiebung der  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisse von Kern MD95-2039 vom unteren portugiesischen Kontinentalhang aus 3381 m Wassertiefe läßt sich leicht durch den verstärkten Zustrom von AABW erklären (vergleiche Abbildung

4-13a). Der aus 2196 m Wassertiefe stammende Kern M23414 und der von Boyle (1992) zur Ableitung der glazial-holozänen Verschiebung des  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisses im 1-2 km tiefen Nordatlantik verwendete Kern V28-14 aus 1855 m Wassertiefe in der Dänemarkstraße stammende zeigen eine schlechter ventilierte Wassermasse an. Die  $\delta^{13}C_{as}$ -Signale der Kerne sind jedoch identisch, wobei das  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnis von Kern M23414 eine chemisch ältere Wassermasse charakterisiert.

Zu Zeiten von Schmelzwasserereignissen (Abbildung 4-15d) strömt hingegen auch in 2200 m Wassertiefe eine 'chemisch ältere', nährstoffreichere Wassermasse entlang des marokkanischen Kontinentalhanges in Richtung Norden, die sich möglicherweise von Antarktischem Zwischenwasser ableitet (Seidov et al., 1996). Anhand der  $Cd_w:\delta^{13}C$ -Verhältnisse (vergleiche Abbildung 4-13a) läßt sich feststellen, daß eine völlig andere Wassermassenquelle im nördlichen Nordatlantik, am portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang bestimmend gewesen sein muß. Die hohen Cadmiumwerte der benthischen Foraminiferen aus IRD-Lagen von Kern SO75-26KL könnten mit einem erhöhten Eintrag des Metalles durch aus dem Schmelzwasser stammende, herabsinkende Partikel verursacht worden sein. Sie überschreiten den glazialen und den holozänen  $Cd_w$ -Wert erheblich und lassen anhand ihres  $\delta^{13}C_{as}$ -Signales den Einfluß einer in wesentlich kälteren Gebieten gebildeten, nährstoffreicheren Wassermasse vermuten.

## 5. SCHLUßFOLGERUNG

Die chemische Signatur der charakteristischen Wassermassen des Weltmeeres orientiert sich im wesentlichen an der thermohalinen Ozeanzirkulation. Saisonaler Auftrieb und erhöhte biologische Primärproduktion oder anthropogener Schadstoffeintrag in Küstengebieten und Ästuaren können jedoch regional begrenzte Anomalien der Wassermassenchemie hervorrufen. Globale und regionale Zirkulationsmuster lassen sich anhand von Tracern nachzeichnen und mit Hilfe chemischer Proxies für die Vergangenheit rekonstruieren. Hierfür müssen globale Zusammenhänge zwischen Wassermassentracern (z.B.  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ,  $\text{Cd}_w$  oder Phosphat) und Proxies (z.B.  $\text{Cd}/\text{Ca}$  oder  $\delta^{13}\text{C}$  im Calcitgehäuse benthischer Foraminiferen) definiert sein, sodaß paläochemische Signale aus fossilen Signalträgern (z.B. Foraminiferen) in äquivalente Signale der Wassersäule übersetzt und paläozeanographisch kartiert werden können. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden regionale Anomalien des Cadmium:Phosphat-Verhältnisses am westiberischen Kontinentalhang nachgewiesen, deren Signale sich deutlich von der globalen Cd:P-Korrelation unterscheiden, sich aber dennoch gut in den gesamtozeanischen 'globalen' Trend einfügen.

Aus dem  $\text{Cd}/\text{Ca}$ -Verhältnis und den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten benthischer Foraminiferen wurde ein  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis ermittelt, welches sich entlang von biochemisch definierten Fraktionierungslinien auf ein 'Quellsignal',  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ , extrapolieren läßt. Das  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis stellt einen von thermodynamischer Fraktionierung und Biofraktionierung entkoppelten und somit 'konservativen' Proxy dar, der zur Kartierung des Advektionspfades von Wassermassen und zur Abschätzung von Mischungsverhältnissen zwischen Wassermassen herangezogen werden kann. Anhand der glazial-holozänen Verschiebung des  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisses in benthischen Foraminiferen von Sedimentkernen aus dem nördlichen Nordatlantik und vom iberischen und marokkanischen Kontinentalhang konnten Wechsel im thermohalinen Zirkulationsmuster nachvollzogen werden. So wird die Hydrographie am oberen portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang heute von nährstoffarmem MOW geprägt, während der Bereich des oberen portugiesischen Kontinentalhanges im Glazial im Einflußbereich von GNAIW bzw. UNADW lag. Am oberen marokkanischen Kontinentalhang wird zusätzlich ein Zustrom von AAIW angezeigt. Der untere portugiesische Kontinentalhang befindet sich heute im Einflußbereich von LNADW und wurde im Glazial vor allem von nährstoffreichem AABW beeinflusst. Die untersuchten Sedimentkerne im Tiefenbereich von 1150 m - 2200 m des nördlichen Nordatlantik werden heute von NADW überlagert. Im Glazial weisen die  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Signale an der 2196 m tiefen Kernposition jedoch eine deutlich verminderte Ventilation aus, wohingegen an den flache-



ren Positionen zwischen 1150 m und 1756 m Wassertiefe eine bessere Ventilation angezeigt wird. Während der glazialen Schmelzwasserereignisse sind in den benthischen  $\delta^{13}\text{C}$ - und Cd/Ca-Signalen am portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang sowie im nördlichen Nordatlantik deutliche Anomalien dokumentiert, die auf einen verstärkten Einfluß sehr nährstoffreicher Wassermassen deuten und damit auf eine wesentliche Änderung der Wassermassenzirkulation.

Die Ergebnisse fügen sich somit sehr gut in bestehende paläozeanographische Konzepte einer im Glazial und während glazialer Schmelzwasserereignisse verminderten Konvektion von NADW ein, die mit einem verstärkten Vordringen von Antarktischem Boden- und Zwischenwasser nach Norden verbunden ist. Die am portugiesischen und marokkanischen Kontinentalhang während glazialer Schmelzwasserereignisse auftretenden deutlichen Anomalien lassen sich weder durch den Einfluß der heutigen noch durch den Einfluß der im Glazial vorherrschenden Wassermassen erklären. Sind die hohen Cadmiumgehalte nicht durch das Artefakt, d.h. durch herabsinkende cadmiumangereicherte Partikel aus dem Schmelzwasser verursacht, so charakterisieren die  $\text{Cd}_w:\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse eine sehr nährstoffreiche Wassermasse und deuten damit auf einen sich vom heutigen und von glazialen unterscheidenden Zirkulationsmodus hin.

LITERATUR

- Abe K. und Matsunaga K. (1988) Mechanism controlling Cd and PO<sub>4</sub> concentrations in Funka Bay, Japan. *Marine Chemistry* 23, 145-152.
- Altenbach A.V. und Sarnthein M. (1989) Productivity record in benthic foraminifera, In: *Productivity of the oceans: present and past*, (eds. W. H. Berger, V. S. Smetacek und G. Wefer), Dahlem Workshop Reports 44, John Wiley & Sons, New York, S. 255-269.
- Anderson L.A. und Sarmiento J.L. (1994) Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 65-80.
- Banse K. (1994) Uptake of inorganic carbon and nitrate by marine plankton and the Redfield ratio. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 81-84.
- Barnola J.M., Raynaud D., Korotkevich Y.S. und Lorius C. (1987) Vostoc ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* 329, 408-414.
- Bertram C.J., Elderfield H., Shackleton N.J. und MacDonald J. A. (1995) Cadmium/calcium and carbon isotope reconstructions of the glacial northeast Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 10, 563-578.
- Bönisch G. und Schlosser P. (1995) Deep water formation and exchange rates in the Greenland/Norwegian Seas and the Eurasian Basin of the Arctic Ocean derived from tracer balances. *Progress in Oceanography* 35, 29-52.
- Bond G., Heinrich H., Broecker W., Labeyrie L., McManus J., Andrews J., Huon S., Jantschik R., Clasen S., Simet C., Tedesco K., Klas M., Bonani G. und Ivy S. (1992) Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period. *Nature* 360, 245-249.
- Bond G., Broecker W., Johnson S., McManus J., Labeyrie L., Jouzel J. und Bonani G. (1993) Correlations between climatic records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* 365, 143-147.
- Bond G.C. und Lotti R. (1995) Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last glaciation. *Science* 367, 1005-1010.
- Boyle E.A. (1981) Cadmium, zinc, copper and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11-35.
- Boyle E.A. (1983) Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1815-1819.
- Boyle E.A. (1986) Paired carbon isotope and cadmium data from benthic foraminifera: implications for changes in oceanic phosphorus, oceanic circulation, and atmospheric carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 265-276.
- Boyle E.A. (1988a) The role of vertical chemical fractionation in controlling late Quaternary atmospheric carbon dioxide. *Journal of Geophysical Research* 93, 15701-15711.
- Boyle E.A. (1988b) Cadmium: chemical tracer of deep water paleoceanography. *Paleoceanography* 4, 471-489.
- Boyle E.A. (1992) Cadmium and  $\delta^{13}\text{C}$  paleochemical ocean distribution during the stage 2 glacial maximum. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences* 20, 245-287.
- Boyle E.A. (1994) A comparison of carbon isotopes and cadmium in the modern and glacial maximum ocean: can we account for the discrepancies? In *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*, Vol. 17 (eds. R. Zahn, T.F. Pedersen, M.A. Kaminski und L. Labeyrie). NATO ASI Series I, Springer Verlag, Heidelberg, S. 167-193.
- Boyle E.A. (1995) Limits on benthic foraminiferal chemical analyses as precise measures of environmental properties. *Journal of Foraminiferal Research* 25, 51-77.
- Boyle E.A. und Keigwin L. (1987) North Atlantic thermohaline circulation during the past 20,000 years linked to high-latitude surface temperature. *Nature* 330, 35-40.
- Boyle E.A. und Keigwin L.D. (1982) Deep circulation of the North Atlantic over the last 200,000 years: Geochemical evidence. *Science* 218, 784-787.



- Boyle E.A. und Keigwin L.D. (1985/86) Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: Changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth and Planetary Science Letters* 76, 135-150.
- Boyle E.A. und Rosenthal Y. (1996) Chemical Hydrography of the South Atlantic During the Last Glacial Maximum: Cd vs.  $\delta^{13}\text{C}$ . In *The South Atlantic: Present and Past Circulation* (eds. G. Wefer, W.H. Berger, G. Siedler und D. Webb). Springer Verlag, Heidelberg.
- Boyle E.A., Chapnick S.D., Bai X.X. und Spivack A. (1985) Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 74, 405-419.
- Boyle E.A., Labeyrie L. und Duplessy J.-C. (1995) Calcitic foraminiferal data confirmed by cadmium in aragonitic *Hoeglundina*: Application to the last glacial maximum in the northern Indian Ocean. *Paleoceanography* 10, 881-900.
- Boyle E.A., Sclater F. und Edmond J.M. (1976) On the marine geochemistry of cadmium. *Nature* 263, 42-44.
- Broecker W.S. und Denton G.H. (1989) The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Geochimica Cosmochimica Acta* 53, 2465-2501.
- Broecker W.S. und Maier-Reimer E. (1992) The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 315-320.
- Broecker W.S. und Peng T.-H. (1982) *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Palisades.
- Broecker W.S. und Takahashi T. (1984) Is there a tie between atmospheric  $\text{CO}_2$  content and ocean circulation? In: *Climate Processes and Climate Sensitivity*, (eds. J. E. Hansen und T. Takahashi), Geophysical Monograph 29, 314-326.
- Bruland K.W. (1980) Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* 47, 176-198.
- Bruland K.W., Franks T.P., Knauer G.A. und Martin J.H. (1979) Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta* 105, 233-245.
- Chang P., Ji L. und Li H. (1997) A decadal climate variation in the tropical Atlantic Ocean from thermodynamic air-sea interactions. *Nature* 385, 516-518.
- Charles C.D., Wright J.D. und Fairbanks R.G. (1993) Thermodynamic influences on the marine carbon isotope record. *Paleoceanography* 8, 691-697.
- Corliss B.H. (1985) Microhabitats of benthic foraminifera within deep-sea sediments. *Nature* 314, 435-438.
- Curry R.G., McCartney M.S. und Joyce T.M. (1998) Oceanic transport of subpolar climate signals to mid-depth subtropical waters. *Nature* 391, 575-577.
- Curry W.B., Duplessy J.-C., Labeyrie L.D. und Shackleton N.J. (1988) Changes in the distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  of deep water  $\Sigma\text{CO}_2$  between the last Glaciations and the Holocene. *Paleoceanography* 3, 317-342.
- Danielsson L.-G., Magnusson B. und Westerlund S. (1985) Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the north-east Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 17, 23-41.
- Dansgaard W., Johnson S.J., Clausen H.B., Dahl-Jensen D., Gundestrup N.S., Hammer C.U., Hvidberg C.S., Steffensen J.P., Svinbjørnsdóttir A.E., Jouzel J. und Bond G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218-220.
- de Baar H.J.W., Saager P.M., Nolting R.F. und Meer J.v.d. (1994) Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry* 46, 261-281.
- Dickson B. (1997) From the Labrador Sea to global change. *Nature* 386, 649-650.
- Dickson R.R., Gmitrowicz E.M. und Watson A.J. (1990) Deep-water renewal in the northern North Atlantic. *Nature* 344, 848-850.
- Duplessy J.-C., Shackleton N.J., Fairbanks R., Labeyrie L., Oppo D. und Kallel N. (1988) Deep water source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography* 3, 343-360.
- Elderfield H., Bertram C.J. und Erez J. (1996) A biomineralization model for the incorporation of trace elements into foraminiferal calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 409-423.

- Flatau G. N. und Gauthier M. J. (1985) Cadmium accumulation by marine bacteria. *Marine Environmental Research* 17, 159-162.
- François R., Altabet M.A., Yu E.-F., Sigman D.M., Bacon M.P., Frank M., Bohrmann G., Bareille G. und Labeyrie L.D. (1997) Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations during the last glacial period. *Nature* 389, 929-935.
- Frew R.D. (1995) Antarctic Bottom Water formation and the global cadmium to phosphorus relationship. *Geophysical Research Letters* 22, 2349-2352.
- Frew R.D. und Hunter K.A. (1992) Influence of Southern Ocean waters on the cadmium-phosphate properties of the global ocean. *Nature* 360, 144-146.
- Ganssen G. und Sarnthein M. (1983) Stable isotope composition of foraminifers: the surface and bottom water record of coastal upwelling. In: *Coastal Upwelling, Its Sediment Record; Part A: Responses of the Sedimentary Regime to Present Coastal Upwelling*, Vol. 10A (eds. E. Suess und J. Thiede), pp. 99-121. NATO Conference Series IV, Plenum Press.
- Genthon C., Barnola J.M., Raynaud D., Lorius C., Jouzel J., Barkov N.I., Korotkevich Y.S. und Kotlyakov V.M. (1987) Vostok ice core: climatic response to CO<sub>2</sub> and orbital forcing changes over the last climatic cycle. *Nature* 329, 414-418.
- Grasshoff K., Ehrhardt M. und Kremling K. (1983) *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Grootes P.M., Joron J.L., Biscaye C., Latouche C., Treuil M., Maillet N., Faugères J.C. und Gonthier E. (1993) Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* 366, 552-554.
- Grousset F.E., Labeyrie L., Sinko J.A., Cremer M., Bond G., Duprat J., Cortijo E. und Huon S. (1993) Patterns of ice-rafted detritus in the glacial North Atlantic (40-55°N). *Paleoceanography* 8, 175-192.
- Haekel W. (1984) Investigations on the complexation of heavy metals with humic substances in estuaries. In: *Complexation of Trace Metals in Natural Waters* (eds. C. J. M. Kramer und J. C. Duinker), pp. 229-220.
- Hays J.D., Imbrie J. und Shackleton N. . (1976) Variations of the Earth's orbit: pacemaker of the ice ages. *Science* 194, 1121-1132.
- Hester K. und Boyle E.A. (1982) Water chemistry control of cadmium content in Recent benthic foraminifera. *Nature* 298, 260-262.
- Hunter K.A. und Ho F.W.T. (1991) Phosphorus-cadmium cycling in the northeast Tasman Sea, 35-40°S. *Marine Chemistry* 33, 279-298.
- Imbrie J. und Imbrie J.Z. (1980) Modeling the climatic response to orbital variations. *Science* 207, 943-953.
- Ingmanson D.A. und Wallace W.J. (1979) *Oceanology: an Introduction*. Wadsworth Publishing Company, Belmont.
- Jung S.J.A. (1996) Wassermassenaustausch zwischen NE-Atlantik und Nordmeer während der letzten 300 000/80 000 Jahre im Abbild stabiler O- und C-Isotope. Dissertation, *Berichte des Sonderforschungsbereiches 313 an der Universität Kiel*, 61, 104 pp.
- Kawase J. und Sarmiento J. (1986) Circulation and nutrients in middepth Atlantic waters. *Journal of Geophysical Research* 91(C), 9749-9770.
- Kellogg T.B. (1987) Glacial-interglacial changes in global deepwater circulation. *Paleoceanography* 2, 259-271.
- Kremling K. (1983) Trace metal fronts in European shelf waters. *Nature* 303, 225-227.
- Kremling K. und Pohl C. (1989) Studies on the spatial and seasonal variability of dissolved cadmium, copper and nickel in north-east Atlantic surface waters. *Marine Chemistry* 27, 43-60.
- Kroon D., Austin W.E.N., Chapman M.R. und Ganssen G.M. (1997) Deglacial surface circulation changes in the northeastern Atlantic: Temperature and salinity records off NW Scotland on a century scale. *Paleoceanography* 12, 755-763.
- Kroopnick P.M. (1985) The distribution of <sup>13</sup>C in the Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research* 32, 57-84.

- Kudo I., Kokubun H. und Matsunaga K. (1996) Cadmium in the southwest Pacific Ocean. Two factors significantly affecting the Cd-PO<sub>4</sub> relationship in the ocean. *Marine Chemistry* 54, 55-67.
- Kudrass H.R. und Thiede J. (1970) Stratigraphische Untersuchungen an Sedimentkernen des iber-marokkanischen Kontinentalrandes. *Geologische Rundschau* 60, 294-391.
- Kumar N., Anderson R.F., Mortlock R.A., Froelich P. N., Kubik P., Dittrich-Hannen B. und Suter M. (1995) Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean. *Nature* 378, 675-680.
- Labeyrie L.D., Duplessy J.C. und Blanc P.L. (1987) Variations in mode of formation and temperature of oceanic deep waters over the past 125,000 years. *Nature* 327, 477-483.
- Lackschewitz K.S., Baumann K.-H., Gehrke B., Wallrabe-Adams H.-J., Thiede J., Bonant G., Endler T., Erlenkeuser H. und Heinemeier J. (1998) North Atlantic ice sheet fluctuations 10,000-70,000 yr ago as inferred from deposits on the Reykjanes Ridge, southeast of Greenland. *Quaternary Research* 49, 171-182.
- Lea D. und Boyle E.A. (1989) Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom-water composition. *Nature* 338, 751-753.
- Lea D.W. (1995) A trace metal perspective on the evolution of Antarctic Circumpolar Water chemistry. *Paleoceanography* 10, 733-747.
- Lea D.W. und Martin P.A. (1996) A rapid mass spectrometric method for the simultaneous analysis of barium, cadmium, and strontium in foraminifera shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3143-3149.
- Lebreiro S.M., Moreno J.C., McCave I.N. und Weaver P.P.E. (1996) Evidence for 'Heinrich' layers off Portugal (Torre Seamount: 39°N, 12°W). *Marine Geology* 131, 47-56.
- Löscher B.M., van der Meer J., de Baar H.J.W. und Saager P.M. (1997) The global Cd/phosphate relationship in deep ocean waters and the need for accuracy. *Marine Chemistry* 59, 87-93.
- Lozier M.S., Owens W.B. und R.G. Curry (1997) The climatology of the North Atlantic. *Progress in Oceanography* 36, 1-44.
- Lynch-Stieglitz J., Stocker T., Broecker W.S. und Fairbanks F.G. (1995) The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 653-665.
- Lynch-Stieglitz J., van Green A. und Fairbanks R.G. (1996) Inter-ocean exchange of Glacial North Atlantic Intermediate Water: Evidence from Subantarctic Cd/Ca and carbon isotope measurements. *Paleoceanography* 11, 191-201.
- Lynch-Stieglitz J. und Fairbanks R.G. (1994) A conservative tracer for glacial ocean circulation from carbon isotope and paleo-nutrient measurements in benthic foraminifera. *Nature* 369, 308-310.
- Mackensen A., Hubberten H.-W., Bickert T., Fischer G. und Fütterer D. K. (1993) The  $\delta^{13}\text{C}$  in benthic foraminiferal tests of *Fontbotia wuellerstorfi* (Schwager) relative to the  $\delta^{13}\text{C}$  dissolved inorganic carbon in southern ocean deep water: implications for glacial ocean circulation models. *Paleoceanography* 8, 587-610.
- Manighetti B., McCave I.N., Maslin M. und Shackleton N.J. (1995) Chronology for climate change: Developing age models for the Biogeochemical Ocean Flux Study cores. *Paleoceanography* 10, 513-525.
- Manighetti B. und McCave I.N. (1995) Late glacial and Holocene paleocurrents around Rockall Bank, NE Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 10, 611-626.
- Maslin M.A. (1995) Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Heinrich events. *Naturwissenschaften* 82, 330-333.
- Maslin M.A., Shackleton N.J. und Pflaumann U. (1995) Surface water temperature, salinity, and density changes in the northeast Atlantic during the last 45,000 years: Heinrich events, deep water formation, and climatic rebounds. *Paleoceanography* 10, 957-9544.

- Maslin M.A., Thomas E., Shackleton N.J., Hall M.A. und Seidov D. (1997) Glacial northeast Atlantic surface water pCO<sub>2</sub>: Productivity and deep-water formation. *Marine Geology* 144, 177-190.
- McCartney M.S., Bennett S.L. und Woodgate-Jones M.E. (1991) Eastward flow through the mid-Atlantic Ridge at 11°N and its influence on the abyss of the eastern basin. *Journal of Physical Oceanography* 21, 1089-1121.
- McCorkle, D.C., Martin, P.A., Lea, D.W., Klinkhammer G.P. (1995) Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry:  $\delta^{13}\text{C}$ , Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong Java Plateau, *Paleoceanography* 10, 699-714.
- McCorkle D.C. und Klinkhammer G.P. (1991) Porewater cadmium geochemistry and the porewater cadmium: $\delta^{13}\text{C}$  relationship. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 161-168.
- McCorkle D.C., Keigwin L.D., Corliss B.H. und Emerson S.R. (1990) The influence of microhabitats on the carbon isotopic composition of deep sea benthic foraminifera. *Paleoceanography* 5, 161-185.
- McIntyre K., Ravelo A.C., Delaney M.L., Anderson L.D. und Johannessen T. (1997) Ground truthing the Cd-Ca-carbon isotope relationship in foraminifera of the Greenland-Iceland Norwegian Seas. *Marine Geology* 140, 61-73.
- Mook W.G., Bommerson J.C. und Staberman W.H. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22, 169-176.
- Morley N.H., Burton J.D., Tankere S.P.C. und Martin J.-M. (1997) Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research* 44, 675-691.
- Moros M., Endler R., Lackschewitz K.S., Wallrabe-Adams H.-J., Mienert J. und Lemke W. (1997) Physical properties of Reykjanes Ridge sediments and their linkage to high-resolution Greenland Ice Sheet Project 2 ice core data. *Paleoceanography* 12, 687-695.
- Morse J.W. und Bender M.L. (1990) Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology* 82, 265-277.
- Mulitza S., Dürkoop A., Hale W., Wefer G. und Niebler H.S. (1997) Planktonic foraminifera as recorders of past surface-water stratification. *Geology* 25, 335-338.
- Muller F.L.L. (1996) Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Marine Chemistry* 52, 245-268.
- Mykityuk A.P., Russell D.S. und Sturgeon R.E. (1980) Simultaneous determination of iron, cadmium, zinc, copper, nickel, lead, and uranium in seawater by stable isotope dilution spark source mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 52, 1281-1283.
- Najjar R.G., Sarmiento J.L. und Toggweiler J.R. (1992) Downward transport and fate of organic matter in the ocean: simulations with a general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 45-76.
- Nolting R.F., de Baar H.J.W., Van Bennekom A.J. und Masson A. (1991) Cadmium, copper and iron in the Scotia Sea, Weddell Sea and Weddell/Scotia Confluence (Antarctica). *Marine Chemistry* 35, 219-243.
- Nolting R.G. und de Baar H.J.W. (1994) Behaviour of nickel, copper, zinc and cadmium in the upper 300 m of a transect in the Southern Ocean (57°-62°S, 49°W). *Marine Chemistry* 45, 225-242.
- Oppo D.W. und Lehman S. . (1993) Mid-Depth circulation of the subpolar north atlantic during the last glacial maximum. *Science* 259, 1148-1152.
- Oppo D.W., Raymo M.E., Lohmann G.P., Mix A.C., Wright J.D. und Prell W.L. (1995) A  $\delta^{13}\text{C}$  record of Upper North Atlantic Deep Water during the past 2.6 million years. *Paleoceanography* 10, 373-394.
- Pickard R.S. (1992) Water mass components of the North Atlantic deep western boundary current. *Deep-Sea Research* 39, 1553-1572.

- Prange A. und Knöchel A. (1985) Multi-element determination of dissolved heavy metal traces in sea water by total-reflection x-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 172, 79-100.
- Rahmstorf S. (1994) Rapid climate transitions in a coupled ocean-atmosphere model. *Nature* 372, 82-85.
- Rauscher K., Voigt J., Wilke I. und Wilke K.-T. (1986) *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Reid J. und Lynn R.J. (1971) The influence of the Norwegian-Greenland and Weddell Seas upon bottom waters of the Indian and Pacific oceans. *Deep-Sea Research* 18, 1063-1088.
- Reid J.L. und Lynn R.L. (1979) On the contribution of the Mediterranean Sea outflow to the Norwegian-Greenland Sea. *Deep-Sea Research* 26, 1199-1223.
- Rosenthal Y., Boyle E.A., Labeyrie L. und Oppo D. (1995) Glacial enrichments of authigenic Cd and U in subantarctic sediments: A climatic control on the elements' oceanic budget? *Paleoceanography* 10, 395-413.
- Rosenthal Y., Boyle E.A. und Slowey N. (1997) Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3633-3643.
- Saager P.M., de Baar H.J.W., de Jong J.T.M., Nolting R.F. und Schijf J. (1997) Hydrography and local sources of dissolved trace metals Mn, Ni, Cu, and Cd in the northeast Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 57, 195-216.
- Sanyal A., Hemming N.G., Broecker W. S., Lea D.W., Spero H.J. und Hanson G.N. (1996) Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: Evidence from culture experiments. *Paleoceanography* 11, 513-517.
- Sarnthein M., Jansen E., Weinelt M., Arnold M., Duplessy J.C., Erlenkeuser H., Flatoy A., Johannessen G., Johannessen T., Jung S., Koc N., Labeyrie L., Maslin M., Pflaumann U. und Schulz H. (1995) Variations in Atlantic surface ocean paleoceanography, 50-80 N: A time-slice record of the last 30,000 years. *Paleoceanography* 10, 1063-1094.
- Sarnthein M., Winn K., Duplessy J.-C., Labeyrie L., Erlenkeuser H., Ganssen G. und Jung S. (1994) Changes in east Atlantic deep-water circulation over the last 30,000 years - an eight-time-slice record. *Paleoceanography* 9, 209-267.
- Schirmacher M. und Schmidt D. (1991) Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden zur Bestimmung von Schwermetallen in marinen Schwebstoffen. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg, 87 pp.
- Schönfeld J. (1997) The impact of the Mediterranean Outflow Water (MOW) on benthic foraminiferal assemblages and surface sediments at the southern Portuguese continental margin. *Marine Micropaleontology* 29, 211-236.
- Seidov D. und Haupt B. (1997) Simulated ocean circulation and sediment transport in the North Atlantic during the last glacial maximum and today. *Paleoceanography* 12, 281-305.
- Seidov D., Sarnthein M., Stattegger K., Prien R. und Weinelt M. (1996) North Atlantic ocean circulation during the last glacial maximum and subsequent meltwater event: A numerical model. *Journal of Geophysical Research* 101(C), 16305-16332.
- Sigg L., Stumm W. und Zinder B. (1984) Chemical processes at the particle-water interface; implications concerning the form of occurrence of solute and adsorbed species. In: *Complexation of Trace Metals in Natural Waters* (eds. C.J.M. Kramer und J.C. Duinker), Martinus Nijhoff, Den Haag, pp. 251-266.
- Sperling K.-R. (1980) Determination of heavy metals in sea water and in marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 301, 294-299.

- Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers J.A.H., Mykytiuk A.P., McLaren J.W. und Russell D.S. (1980) Comparison of methods for the determination of trace elements in seawater. *Analytical Chemistry* 52, 1585-1588.
- Talley L.D. und McCartney M.S. (1982) Distribution and circulation of Labrador Sea Water. *Journal of Physical Oceanography* 12, 1189-1205.
- Thiede J. (1977) Aspects of the variability of the glacial and interglacial North Atlantic eastern boundary current (last 150.000 years). METEOR Forschungsergebnisse, Reihe C, 28, 1-36.
- Trauth M.H. (1995) Bioturbate Signalverzerrung hochauflösender paläoozeanographischer Zeitreihen. Dissertation, *Berichte des Geologisch-Paläontologischen Instituts der Universität Kiel*, 74, 129 pp.
- van Cappellen P. und Ingall E.D. (1994) Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography* 9, 677-692.
- van der Weijden R.D., Meima J. und Comans R.N.J. (1997) Sorption and sorption reversibility of cadmium on calcite in the presence of phosphate and sulfate. *Marine Chemistry* 57, 119-132.
- van Geen A. und Boyle E.A. (1990) Variability of trace-metal fluxes through the Strait of Gibraltar. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 89, 65-79.
- van Geen A., Adkins J.F., Boyle E.A., Nelson C.H. und Palanques A. (1997) A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291-294.
- van Geen A., Boyle E.A. und Moore W.S. (1991) Trace metal enrichments in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2173-2191.
- van Geen A., Rosener P. und Boyle E. (1988) Entrainment of trace-metal-enriched Atlantic-shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature* 331, 423-426.
- Wallrabe-Adams H.-J., Lackschewitz K., Gehrke B. und Thiede J. (1995) Der mittelozeanische Rücken: Sedimenteintrag und Sedimenttransport entlang divergierender Plattengrenzen (Nordatlantik). BMBF.
- Weinelt M.S., Sarnthein M., Schulz H. und Jung S. (1996) Ice-free Nordic Seas during the Last Glacial Maximum? - Potential sites of deepwater formation. *Paleoclimates* 1, 283-309.
- Wu G. und Hillaire-Marcel C. (1995) Application of LP-ICP-MS to benthic foraminifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 409-414.
- Yeats P.A. (1988) The distribution of trace metals in ocean waters. *Science of the Total Environment* 72, 131-149.
- Yeats P.A., Westerlund S. und Flegal A.R. (1995) Cadmium, copper and nickel distributions at four stations in the eastern central and South Atlantic. *Marine Chemistry* 49, 283-293.
- Zahn R. (1997) North Atlantic thermohaline circulation during the last glacial period: evidence for coupling between meltwater events and convective instability. Habilitationsschrift, Universität Kiel, *GEOMAR Report* 63, 133 pp.
- Zahn R. und Keir R. (1994) Tracer-nutrient correlations in the upper ocean: observational and box model constraints on the use of benthic foraminiferal  $\delta^{13}\text{C}$  and Cd/Ca as paleo-proxies for the intermediate-depth ocean. In: *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*, (eds. R. Zahn, T. F. Pedersen, M.A. Kaminski und L. Labeyrie), pp. 195-221. NATO ASI Series I, Vol. 17, Springer Verlag.
- Zahn R., Sarnthein M. und Erlenkeuser H. (1987) Benthic isotope evidence for changes of the Mediterranean outflow during the late Quaternary. *Paleoceanography* 2, 543-559.
- Zahn R., Schönfeld J., Kudrass H.-R., Park M.-H., Erlenkeuser H. und Grootes P. (1997) Thermohaline instability in the North Atlantic during meltwater events: Stable isotope and ice-rafted detritus records from core SO75-26KL, Portuguese margin. *Paleoceanography* 12, 696-710.

- Zahn R., Winn K. und Sarnthein M. (1986) Benthic foraminiferal  $\delta^{13}\text{C}$  and accumulation rates of organic carbon (*Uvigerina peregrina* group and *Cibicidoides wuellerstorfi*). *Paleoceanography* 1, 27-42.
- Zenk W. (1975) On the origin of the intermediate double-maxima in T/S profiles from the North Atlantic. *METEOR-Forschungsergebnisse*, A(16), 35-43..
- Zenk W. und Armi L. (1990) The complex spreading pattern of Mediterranean Water off the Portuguese slope. *Deep-Sea Research* 37, 1805-1823.

DANK

Für die Betreuung des Projektes und der Arbeit danke ich Dr. Rainer Zahn, Prof. Dr. Jörn Thiede, Dr. Detlef Schulz-Bull und Dr. Michael Schlüter.

Die internationale Zusammenarbeit und der Erfahrungsaustausch mit Prof. Harry Elderfield und Dr. Caroline Bertram aus Cambridge, England sowie Prof. Ed Boyle vom MIT in Boston, USA trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei. Prof. Ed Boyle reinigte und analysierte bereitwillig Vergleichsproben und nahm sich die Zeit, methodische und analytische Probleme mit mir zu diskutieren, ihm gilt mein besonderer Dank.

Bettina Domeyer, Hauke Laß und Dr. Martin Hartmann danke ich für die bereitwillige technische Unterstützung, Dr. Helmut Erlenkeuser für die Isotopenmessungen an Wasserproben sowie Dr. Ralf Tiedemann und Dirk Reese für Isotopenmessungen an Foraminiferenproben.

Für die Leihgabe von GoFlo-Wasserschöpfern bedanke ich mich bei Dr. Dieter Schmidt und Andreas Jacobsen vom BSH Hamburg sowie den Mitarbeitern der Abteilung Meereschemie der Universität Bremen. Für die Unterstützung bei der Analyse der Wasserproben danke ich Dr. Klaus Kremling und besonders Peter Streu, der mich in die Laborarbeit einwies und mir darüberhinaus viele Tips zum Umgang mit den Schöpfern gab. Viele weitere Geräte, Tips und Anregungen die Wasserprobenahme während M39/1 betreffend, kamen von helfenden Händen des SFB 313, des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel sowie den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilungen für Marine Umweltgeologie und Paläo-Ozeanologie des GEOMARs, ihnen allen gilt mein herzlicher Dank. Der Erfolg der Probenahme lag nicht zuletzt an der Unterstützung durch die Mannschaft von F.S. Meteor und an dem der Seekrankheit trotzens 'Chemieteam' (Angela Harder, Anja Müller und Arndt Stüber) der Reise.

Bei Gerald Maroske und Angela Harder bedanke ich mich für ihre zuverlässige und sorgfältige Arbeit, bei Dr. Joachim Schönfeld für die mikropaläontologischen Hilfestellungen.

Besonderen Dank möchte ich meinen unmittelbaren Kolleginnen und Kollegen aussprechen, die mir mit fachlichen Diskussionen zur Seite standen und für Ablenkung und Entspannung gesorgt haben: Simon Jung, Martina Kunz-Pirrung, Heidi Doose, Manfred



Maas, Anja Müller, Matthias Hüls, Claudia Didié, Arndt Stüber, Peter Emmermann, Jan Helmke, Stefan Nees, Henning Bauch, Harald Hommers, Amelie Winkler und Lester Lembke - an Ortrud Runze einen herzlichen Dank für die sorgfältigen Korrekturen.

Im Besonderen möchte ich mich bei Dr. Rainer Zahn bedanken für sein großes Interesse an der Arbeit und die stete Zuversicht, mit der er sie verfolgte. Die vielen anregenden Diskussionen lieferten immer wieder neue Ideen zur Interpretation der Daten.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit, Schiffsexpeditionen und Tagungen im Rahmen des Projektes ZA157/8 finanziell unterstützte.

Last not least danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung, Annette Haberkorn für ihr stets offnes Ohr und den Quantenfreunden.

**Datenanhang**

- Tabelle A1:**  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte von Kern SO75-26KL,  
gemessen an *C. wuellerstorfi* aus Zahn (1997)  
 $^{14}\text{C}$ -Altersmodell aus Zahn (1997)
- Tabelle A2:**  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte von Kern M16004-,  
gemessen an *C. wuellerstorfi* aus Zahn et al. (1987)  
 $^{14}\text{C}$ -Altersmodell aus Zahn et al. (1987)
- Tabelle A3:**  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte von Kern MD95-2039,  
gemessen an *C. wuellerstorfi* aus Zahn (1997)  
 $^{14}\text{C}$ -Altersmodell aus Zahn (1997)
- Tabelle A4:**  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte von Kern M23414,  
gemessen an *C. wuellerstorfi* aus Jung (1996)  
 $^{14}\text{C}$ -Altersmodell aus Sarnthein et al. (1994)
- Tabelle A5:**  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte von Kern SO82-05,  
gemessen an *C. wuellerstorfi* aus Jung (1996)  
 $^{14}\text{C}$ -Altersmodell aus Lackschewitz et al. (1998)
- Tabelle A7:**  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte der Sedimentoberflächenproben,  
gemessen von Dr. R. Tiedemann, GEOMAR-Forschungszentrum
- Tabelle A10c:**  $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopenwerte gemessen von Dr. H. Erlenkeuser, Leibniz Labor für  
Isotopen- und Altersforschung, Universität Kiel

Tabelle A1: Kern SO75-26KL, 37°49,3'N, 09°30,2'W, 1099 m

Tiefe [cm]	Alter in <sup>14</sup> C-ka	δ <sup>18</sup> O [‰ PDB]	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]	gemessene Proben	IRD > 355 μm/g Sediment
1,5	3,000	1,48	0,84	0,047	2	
11,5	3,562	1,45	1,03	0,024	2	
21,5	4,124	1,45	1,01	0,072	2	
31,5	4,686	1,47	0,89	0,056	2	
41,5	5,248	1,52	1,00	0,042	2	
51,5	5,810	1,53	1,05	0,052	2	
61,5	6,372	1,47	1,05	0,042	1	
71,5	6,934	1,64	1,03			
81,5	7,496	1,43	1,10	0,041	1	
91,5	8,058	1,59	1,00		1	
96,0	8,310	2,16	1,14			
98,0	8,423	2,00	1,04			
100,0	8,535	2,02	1,01			
101,5	8,620	1,69	1,00	0,065	1	
102,0	8,648	1,99	1,07			
104,0	8,760	1,85	1,00			
106,0	9,037	2,16	1,01			
108,0	9,314	2,08	1,04			
110,0	9,591	2,22	1,01			
111,5	9,799	2,21	0,89	0,039	2	
112,0	9,869	2,40	1,01			
114,0	10,146	2,42	0,94			
116,0	10,423	2,42	0,92			
118,0	10,700	1,94	0,81			
121,5	12,000	2,28	0,83	0,038	2	
122,0	12,177	2,68	0,62			
123,0	12,758					0,392
124,0	12,883	2,81	0,54			
125,0	13,009					0,539
126,0	13,134	2,76	0,65			
127,0	13,259					0,408
128,0	13,385	2,71	0,80			
129,0	13,467					0,714
130,0	13,549	3,00	0,64			
131,0	13,588					1,811
131,5	13,607	2,83	0,62	0,068	1	
132,0	13,626	3,05	0,74			
133,0	13,665					3,610
134,0	13,704	2,93	0,65			
135,0	13,743					3,916
136,0	13,781	3,00	0,69			
137,0	13,820					3,015
138,0	13,859	2,96	0,71			
139,0	13,898			0,061	4	3,402
140,0	13,936	3,24	0,83			
141,0	13,975					1,287
141,5	13,994	3,01	0,81	0,022	1	
142,0	14,014	3,08	0,82			
143,0	14,053			0,100	3	0,357
144,0	14,091	3,63	0,91			
143,0	14,137					0,023
145,0	14,285	3,29	0,74			
150,0	14,389	3,43	0,90			
151,5	14,467	3,13	0,86	0,147	1	
152,0	14,493	3,29	0,80			
154,0	14,596	3,28	0,95			

Fortsetzung Tabelle A1

Tiefe [cm]	Alter in $^{14}\text{C}$ -ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]	gemessene Proben	IRD > 355 $\mu\text{m/g}$ Sediment
155,0	14,648			0,029	2	
156,0	14,700	3,23	0,64			
157,0	14,752			0,147	1	
158,0	14,804	2,93	0,84	0,058	1	
159,0	14,855			0,058	2	
160,0	14,907	3,19	0,91			
161,0	14,959			0,075	2	
161,5	14,985	3,48	1,00	0,152	1	
162,0	15,011	3,48	0,92			
163,0	15,063			0,048	2	
164,0	15,114	3,37	0,80			
166,0	15,218	3,34	0,84			
168,0	15,322	3,34	1,08			
171,0	15,477			0,029	1	
171,5	15,503	3,45	1,04	0,087	1	
174,0	15,632	3,40	0,99			
175,0	15,684			0,027	1	
176,0	15,736	3,49	1,10			
178,0	15,840	3,46	1,04			
179,0	15,891			0,022	2	
180,0	15,943	3,51	1,13			
181,5	16,021	3,52	1,34	0,047	2	
182,0	16,047	3,54	1,19			
184,0	16,150	3,62	1,19			
186,0	16,254	3,60	1,15			
188,0	16,358	3,62	1,16			
189,0	16,410			0,037	2	
190,0	16,461	3,04	1,17			
191,0	16,513			0,008	4	
191,5	16,539	3,60	1,30	0,164	1	
192,0	16,565	3,58	1,26			
194,0	16,669	3,54	1,32			
196,0	16,772	3,54	1,39			
197,0	16,824			0,046	2	
198,0	16,876	3,53	1,35			
199,0	16,928			0,018	3	
200,0	16,979	3,60	1,38			
201,0	17,031			0,049	3	
201,5	17,057	3,38	1,68	0,046	1	
211,5	17,575	3,26	1,70	0,022	2	
221,5	18,093	3,42	1,71	0,032	2	
231,5	18,611	3,41	1,66	0,033	1	
241,5	19,129	3,27	1,71	0,030	1	
247,0	19,414	3,35	1,41			
248,0	19,466			0,040	4	0,022
249,0	19,518	3,23	1,27			0
250,0	19,570					
251,0	19,622	3,16	1,28			
251,5	19,647	3,17	1,49	0,027	2	0,020
252,0	19,669					
253,0	19,711	3,20	1,24			0
254,0	19,753					
255,0	19,795	3,24	1,17			
256,0	19,837			0,060	3	0
258,0	19,921					0
259,0	19,963	3,27	1,09			
260,0	20,005			0,028	2	0,018

Fortsetzung Tabelle A1

Tiefe [cm]	Alter in <sup>14</sup> C-ka	δ <sup>18</sup> O [‰ PDB]	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]	gemessene Proben	IRD > 355 μm/g Sediment
261,0	20,047	3,36	1,11			
261,5	20,068	3,26	1,08	0,179	1	
262,0	20,086			0,037	2	0,097
263,0	20,124	3,32	0,95			
264,0	20,161					0,377
265,0	20,195	3,49	1,11			
266,0	20,230			0,023	3	0,779
267,0	20,265	3,52	1,37			
268,0	20,299					1,548
269,0	20,334	3,41	1,19			
270,0	20,368			0,091	2	0,626
271,5	20,420	3,31	1,34	0,069	1	
272,0	20,436					2,236
274,0	20,499					0,884
275,0	20,530	3,33	1,31			
276,0	20,561					0,977
277,0	20,591	3,37	1,14			
278,0	20,622					0,464
279,0	20,652	3,11	1,27			
280,0	20,683					0
281,0	20,714	3,39	1,29			
281,5	20,729	3,27	1,36	0,039	1	0
282,0	20,744					
283,0	20,775	3,60	1,56			0,021
284,0	20,800					
285,0	20,825	3,44	1,29			
287,0	20,874	3,37	1,40			
289,0	20,924	3,33	1,30			
291,0	20,974	3,30	1,33			
291,5	20,986	3,28	1,74	0,042	1	
293,0	21,023	3,47	1,31			
295,0	21,073	3,52	1,40			
297,0	21,123	3,58	1,41			
299,0	21,172	3,66	1,36			
301,0	21,222	3,61	1,30			
301,5	21,235	3,29	1,47	0,029	1	
303,0	21,272	3,46	1,14			
305,0	21,322	3,18	1,04			
309,0	21,421	2,80	0,96			
311,0	21,471	3,47	1,25			
311,5	21,483	3,36	1,07	0,077	1	
313,0	21,521	3,58	1,20			
321,5	21,733	3,46	1,62	0,061	1	
331,5	22,015	3,30	1,73	0,041	1	
341,5	22,298	3,36	1,77	0,027	2	
351,5	22,580	3,19	1,62	0,026	2	
361,5	22,862	3,195	1,51	0,029	3	
371,5	23,144			0,034	2	
381,5	23,426	3,08	1,19	0,025	3	
391,5	23,765	3,07	1,48	0,039	2	
401,5	24,235			0,037	2	
411,5	24,705			0,016	2	
421,5	25,341	3,21	1,37	0,020	1	
431,5	26,065	3,23	1,73	0,016	2	
441,5	26,789			0,011	2	
451,5	27,514	3,13	1,63	0,016	3	
461,5	28,238	3,12	1,53	0,024	2	

Fortsetzung Tabelle A1

Tiefe [cm]	Alter in $^{14}\text{C}$ -ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]	gemessene Proben	IRD > 355 μm/g Sediment
471,5	28,962	3,06	1,45	0,020	3	
481,5	29,687	3,07	1,56	0,020	3	
491,5	30,411	3,05	1,60	0,017	2	
501,5	31,135	3,07	1,49	0,018	2	
511,5	31,860	3,13	1,12	0,019	3	
521,5	32,584	2,99	1,50	0,014	3	
521,5	32,584	2,84	1,45			
531,5	33,308	2,91	1,45	0,015	4	
535,0	33,562	3,19	1,11			
536,0	33,634					0,018
537,0	33,707	3,55	1,21			
538,0	33,779					0
539,0	33,851	3,61	1,29			
540,0	33,924					0
541,0	33,996	3,09	1,15			
541,5	34,033	2,83	1,42	0,012	3	
542,0	34,069					0,019
543,0	34,141	3,04	1,10			
544,0	34,214					0,067
545,0	34,286	2,90	1,12			
546,0	34,359					0,058
547,0	34,431	2,95	1,04			
548,0	34,503					0,058
549,0	34,576	2,99	1,18			
550,0	34,648					0,092
551,0	34,721	2,91	1,08			
551,5	34,757	2,83	1,34	0,020	3	
551,5	34,757	2,82	1,30			
552,0	34,793					0,019
553,0	34,866	2,90	0,90			
554,0	34,938					0,040
555,0	35,010	3,07	1,02			
556,0	35,083					0,799
557,0	35,155	3,10	0,95			
558,0	35,228					4,037
559,0	35,300	3,04	0,88			
560,0	35,373					1,723
561,0	35,445	3,02	0,81			
561,5	35,481	2,98	0,87	0,021	4	
562,0	35,517					1,486
563,0	35,590	3,03	0,77			
564,0	35,662			0,044	4	
565,0	35,735	3,11	0,89			
566,0	35,807					4,718
567,0	35,880	2,43	0,92			
568,0	35,952					5,781
569,0	36,024	3,31	0,53			
570,0	36,097			0,032	3	
571,0	36,169	2,91	0,64			
571,5	36,206	2,04	0,59	0,053	1	
572,0	36,242					7,181
573,0	36,314	3,17	0,98			
574,0	36,387					8,031
575,0	36,459	3,09	0,95			
576,0	36,531			0,143	4	
577,0	36,604	3,10	1,06			
578,0	36,676					4,065

Fortsetzung Tabelle A1

Tiefe [cm]	Alter in $^{14}\text{C}$ -ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]	gemessene Proben	IRD > 355 μm/g Sediment
579,0	36,749	3,18	0,96			
580,0	36,821					7,578
581,0	36,894	3,22	1,15			
581,5	36,930	3,12	1,20	0,143	1	
582,0	36,966			0,018	2	4,847
583,0	37,038	3,17	1,08			
584,0	37,111			0,024	2	0,228
585,0	37,183	3,20	1,28			
586,0	37,256			0,027	2	
587,0	37,328	3,24	1,30			
588,0	37,401			0,052	3	
589,0	37,473	3,16	1,37			
590,0	37,545			0,030	3	
591,0	37,618	3,14	1,14			
591,5	37,654	3,03	1,46	0,019	1	
593,0	37,763	3,18	1,10			
595,0	37,908	3,03	1,32			
597,0	38,052	3,02	1,42			
601,5	38,378	2,85	1,64	0,012	2	
611,5	39,103	2,98	1,64	0,018	2	
621,5	39,827	3,06	1,65	0,032	1	
631,5	40,551	2,83	1,52	0,025	2	
631,5	40,551	2,86	1,48			
641,5	41,276	2,87	1,54	0,025	1	
651,5	42,000	2,57	1,26	0,031	1	
661,5	42,724	2,82	1,54	0,026	2	
671,5	43,449	2,70	1,46	0,023	2	
681,5	44,173	2,92	1,44	0,018	1	
691,5	44,897	3,11	1,34	0,030	3	
701,5	45,622	2,89	1,25	0,033	1	
711,5	46,346	2,81	1,56	0,019	2	
721,5	47,070	2,79	1,53	0,024	2	
731,5	47,795	2,86	1,38	0,012	3	
741,5	48,519			0,013	1	
751,5	49,243	2,76	1,33	0,007	1	

Tabelle A2: Kern M16004, 29°58,8'N, 10°39,0'W, 1512 m

Tiefe [cm]	Alter <sup>14</sup> C-ka	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	δ <sup>18</sup> O [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]				gemittelt
				<i>C. kullenbergi</i>	<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>C. pseudoungerianus</i>	<i>U. peregrina</i>	
0,5	0,653	2,160	1,200					
4,5	1,717	2,100	1,170					
10,5	3,313	1,930	1,070					
10,8	3,393	2,320	0,940	0,031	0,016			0,024
15,5	4,643	2,290	1,170					
15,8	4,723	2,240	1,060	0,040	0,033			0,037
25,5	7,303	2,300	0,920					
25,8	7,382	2,050	1,100			0,043		0,043
30,5	8,589	2,200	0,850					
35,5	9,484	2,170	0,790					
35,8	9,538	2,030	1,020	0,040	0,036	0,038		0,038
42,5	10,737	2,680	0,650	0,086	0,058	0,076		0,073
45,8	11,328	2,130	1,070	0,077	0,019	0,033		0,043
51,0	12,354			0,070	0,048	0,045		0,054
55,5	13,241	3,470	1,150					
55,8	13,303	2,050	1,110	0,046	0,037	0,041		0,041
57,0	13,551	2,970	0,700	0,043		0,071		0,057
60,0	14,170			0,074	0,049	0,050		0,058
60,5	14,273	3,940	1,160					
61,0	14,376			0,057				0,057
62,5	14,686	3,840	1,000			0,074		0,074
65,5	15,305	3,800	1,060					
71,5	16,686	4,040	1,270					
73,5	17,588	3,920	1,090	0,069				0,069
75,5	18,119	3,800	1,110					
77,5	18,650	3,980	1,030	0,052				0,052
82,5	19,978	3,900	1,090	0,051		0,074		0,063
85,5	20,775	3,870	1,300	0,045	0,047			0,046
87,5	21,167	3,660	1,100	0,038				0,038
89,8	21,618	3,910	1,140	0,035	0,024	0,083		0,047
90,5	21,755	4,050	1,200					
92,8	22,206	3,850	1,120	0,047		0,090		0,069
95,5	22,736	3,950	1,070					
95,8	22,795	3,950	1,080	0,051	0,041			0,046
97,8	23,187	3,800	1,010					
100,5	23,716	3,730	1,050		0,025			0,025
100,8	23,777	3,670	1,220	0,046	0,059	0,051		0,052
104,2	24,579	3,620	1,130	0,067		0,042		0,055
105,5	24,886	3,590	1,050	0,030	0,026	0,071		0,042
110,5	26,065	3,700	1,230	0,034	0,016			0,025
120,5	29,337	3,590	1,100	0,035	0,058	0,059		0,051
130,5	32,609	3,680	1,220	0,048	0,047	0,033		0,043
132,2				0,067				0,067
132,8	33,362	3,360	0,990	0,067		0,067		0,067
135,8	34,343	3,420	1,060	0,042	0,037	0,029		0,036
138,5				0,055				0,055
138,8	35,325	3,280	1,030	0,063		0,057		0,060
139,5				0,040				0,040
140,5	35,881	3,420	0,970	0,036	0,043	0,036		0,038
142,5	36,536	3,550	1,050			0,033	0,065	0,049
146,0	37,681			0,031	0,006	0,033	0,050	0,030
146,2	37,746	3,590	0,890					
149,2	38,368	3,660	1,320	0,068		0,023	0,050	0,035
150,5	38,810	3,640	1,160	0,051	0,050	0,028		0,043
160,5	42,259	3,400	1,190	0,038	0,034	0,043		0,038



Fortsetzung Tabelle A2

Tiefe [cm]	Alter <sup>14</sup> C-ka	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	δ <sup>18</sup> O [‰ PDB]	Cd/Ca [μmol/mol]				gemittelt
				<i>C. kullenbergi</i>	<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>C. pseudoungerianus</i>	<i>U. peregrina</i>	
169,5	45,363	3,550	1,160	0,035	0,066	0,052		0,051
180,5	49,157	3,370	1,050					
180,8	49,260	3,020	0,770	0,041	0,063	0,058		0,054
186,8	51,330	3,390	0,780	0,052	0,048	0,045		0,048
189,2	52,158	3,230	0,940	0,082		0,037		0,060
190,5	52,606	3,390	0,680					
191,8	53,054	3,320	0,930	0,040		0,065		0,053
196,8	54,779	3,370	1,010					
198,8	55,469	3,070	0,800					
200,5	56,055	3,320	0,950	0,038	0,030	0,039		0,036
202,2	56,642	3,390	0,940					
206,2	58,021	3,420	1,000					
209,2	59,056	3,420	1,020					
210,5	59,504	3,390	1,110	0,055	0,034			0,045
212,2	60,091	3,480	1,030					
216,8	61,677	3,460	1,150					
220,5	62,953	3,470	1,150	0,037	0,072			0,055
230,5	66,403	3,780	1,500	0,027	0,016			0,022
240,5	69,852	3,650	1,070	0,047		0,034	0,079	0,053
250,5	73,301	3,630	1,050	0,058	0,055	0,050	0,062	0,056
260,5	76,750	3,150	1,120	0,050	0,020	0,031	0,069	0,043
270,5	80,199	3,200	1,250	0,044	0,043			0,044
280,5	83,648	2,890	1,210	0,055	0,023			0,039
290,5	87,097	2,760	1,110	0,057				0,057
300,5	90,547	2,860	1,130	0,028	0,038			0,033
310,5	93,996	2,980	1,290	0,046				0,046
319,0	96,927	2,750	1,210	0,045				0,045
330,5	100,894	2,650	1,080	0,063	0,054			0,059
340,5	104,343	2,710	1,030	0,047	0,030			0,039
350,5	107,792	3,170	0,940	0,031	0,048			0,040
360,5	111,241	2,940	1,150	0,043	0,059	0,062		0,055
365,8	113,069	3,120	0,890					
370,5	114,690	3,150	1,040	0,040	0,035	0,043		0,039
375,8	116,519	2,890	0,880					
380,5	118,140	2,670	0,970	0,024		0,041		0,033
385,8	119,968	2,040	0,740					
390,5	121,589	2,170	0,940	0,055		0,036	0,062	0,051
393,2	122,520	2,900	0,860					
395,5	123,313	2,230	0,850	0,072		0,068		0,070
397,8	124,107	2,150	0,740					
400,5	125,038	2,350	0,780	0,107		0,061	0,066	0,078
403,2	125,969	2,160	0,670					
405,5	126,762	2,550	0,700		0,083		0,043	0,063
406,5	127,107	2,380	0,400					
409,5	128,142	2,330	0,330		0,079		0,095	0,087
413,2	129,418	3,100	0,650					
415,5	130,212	3,890	0,700		0,048		0,070	0,059
418,0	131,074	4,070	0,790					
420,5	131,936	4,100	0,910		0,027		0,105	0,066
423,5	132,971	4,110	0,880					
425,5	133,661	4,230	1,140		0,025		0,048	0,037
427,8	134,454	3,980	1,070					
429,5	135,040	3,830	1,220		0,021			0,021
433,2	136,317	3,590	0,980					
435,5	137,110	3,510	0,860		0,024		0,167	0,096
437,8	137,903	3,600	0,690					
440,5	138,834	3,690	0,750		0,030		0,092	0,061

Tabelle A3: Kern MD95-2039, 40°34,71'N, 10°20,91'W, 3381 m

Tiefe [cm]	Alter <sup>14</sup> C-ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]			gemittelt
				<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>C. kullenbergi</i>	<i>U. peregrina</i>	
2	3,933	2,66	0,75	0,214*	0,115		0,115
10	4,332	2,65	0,97		0,065		0,065
20	4,829	2,63	1,05	0,096	0,116		0,106
30	5,327	2,71	0,98	0,142	0,085		0,114
40	5,825	2,71	0,87	0,068	0,068		0,136
50	6,322	2,74	0,87	0,137			0,137
60	6,820	2,74	0,95	0,141			0,141
70	7,318	2,89	0,85	0,090			0,090
80	7,815	2,91	0,73				
90	8,313	2,91	0,70				
100	8,811	2,79	0,66	0,185			0,185
110	9,308	2,99	0,59				
120	9,806	3,30	0,60				
130	10,304			0,012			0,012
140	10,802	3,45	0,77	0,036			0,036
152	11,399	3,52	0,79	0,092			0,092
160	11,797	3,59	0,68				
170	12,262	4,44	0,21			0,112	0,112
180	12,539	3,52	0,51				
190	12,817	3,50	0,17				
195	12,955	3,94	-0,16	0,203			0,203
200	13,171			0,147			0,147
215	13,388	3,89	0,16				
220	13,433	3,70	0,36	0,193			0,193
225	13,478	3,89	-0,01				
230	13,524	3,54	0,40				
250	13,704	3,85	0,31	0,051			0,051
260	13,793	3,56	0,30				
270	13,883	3,61	0,63				
280	13,973	2,75	1,10			0,168	0,168
290	14,170					0,099	0,099
302	14,368	4,14	0,18			0,118	0,118
310	14,556	4,53	0,17			0,099	0,099
320	14,792	3,59	0,66	0,184		0,086	0,135
330	15,027	4,54	0,15	0,054		0,244	0,149
340	15,262	4,53	0,12	0,147		0,100	0,124
350	15,498	4,49	0,15			0,087	0,087
360	15,733	4,56	0,20			0,131	0,131
370	15,969	4,57	0,19	0,151		0,217	0,184
380	16,204	4,52	0,12	0,053		0,090	0,072
390	16,440	4,43	0,19	0,189		0,084	0,137
400	16,675	4,45	0,16			0,096	0,096
410	16,911	4,52	0,15	0,214		0,091	0,153
420	17,146	4,41	0,21	0,155		0,154	0,155
430	17,381	4,47	0,12	0,058			0,058
440	17,617	4,54	0,17	0,045		0,119	0,082
452	17,899	4,43	0,00				
460	18,088	4,35	0,13	0,120			0,120
470	18,323	4,48	0,09				
480	18,559	4,42	0,16				
490	18,794	4,36	0,05	0,165			0,165
500	19,029	4,35	0,05				
510	19,265	4,14	0,05				
535	19,853	4,40	0,05				
540	19,971	4,36	0,10				

Fortsetzung Tabelle A3

Tiefe [cm]	Alter <sup>14</sup> C-ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]			gemittelt
				<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>C. kullenbergi</i>	<i>U. peregrina</i>	
550	20,199	4,40	0,07	0,065			0,065
560	20,425	4,19	0,16			0,114	0,114
570	20,650	4,31	-0,05				
580	20,876	4,37	0,03	0,176		0,033	0,105
590	21,102	4,29	0,07				
602	21,372	4,32	0,11			0,094	0,094
610	21,553	4,30	0,16			0,160	0,160
630	22,004	4,20	0,02			0,075	0,075
640	22,230	4,33	0,12			0,199	0,199
650	22,471	4,29	0,25			0,085	0,085
660	22,774	4,30	0,31			0,087	0,087
670	23,077	4,20	-0,09			0,168	0,168
690	23,684	4,15	0,32				
700	23,987	4,31	0,33			0,081	0,081
710	24,290	4,10	0,13	0,015		0,096	0,056
730	24,896	4,08					
740	25,200	4,03					
780	25,958		0,10				
790	26,716	4,26	-0,11			0,120	0,120
810	27,322	4,09	0,23				
820	27,644	4,22	0,29				
830	28,069	4,14	0,45			0,083	0,083
840	28,494	4,08	0,41				
850	28,919					0,033	0,033
860	29,343	4,21	0,27			0,101	0,101
870	29,768	4,10	0,45			0,117	0,117
880	30,193	4,12	0,40			0,100	0,100
890	30,661					0,180	0,180
902	31,128	4,13	0,16			0,114	0,114
910	31,468	4,04	0,61			0,105	0,105
920	31,893	3,96	0,72				
930	32,318	3,83	0,46			0,115	0,115
940	32,743	4,02	0,33			0,064	0,064
980	34,443	3,68	0,40				
990	34,868	3,69	0,60				

\* Werte nicht in die Mittelwertbildung mit eingegangen

Tabelle A4: Kern M23414, 53°32,2'N, 20°17,3'W, 2196 m

Tiefe	Alter	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]			
[cm]	$^{14}\text{C}$ -ka	[‰ PDB]	[‰ PDB]	<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>U. peregrina</i>	<i>C. kullenbergi</i>	gemittelt*
12,5	3,033	2,980	1,130	0,096	0,094	0,084	0,091
15,0	3,640			0,072	0,101	0,090	0,081
17,5	4,247	2,570	1,210	0,077		0,066	0,072
20,0	4,853	2,670	1,190	0,082		0,088	0,084
22,5	5,460	2,960	1,070	0,074	0,066	0,079	0,075
25,0	6,067	2,860	1,200	0,094	0,111	0,095	0,096
27,5	6,673	2,590	1,140	0,071	0,057		0,066
30,0	7,280	2,970	0,900	0,085		0,083	0,084
32,5	7,887	2,980	0,840	0,102		0,067	0,085
35,0	8,493	2,780	1,290	0,078		0,077	0,078
35,5	8,615	2,710	1,170				
36,5	8,857	2,890	1,180				
37,5	9,100	2,580	1,150	0,072		0,075	0,073
37,5	9,100	3,170	1,010				
38,5	9,425	2,910	1,020				
39,5	9,750	2,760	1,130				
40,0	9,913	3,460	0,870	0,071			0,071
40,5	10,075	3,320	0,900				
41,5	10,400	3,650	0,790				
42,5	10,827	3,450	0,820	0,102			0,102
42,5	10,827	3,300	0,980				
45,0	11,896	3,680	0,840	0,088		0,090	0,089
47,5	12,964	3,450	0,960	0,086			0,086
50,0	13,158	3,340	0,850	0,080			0,080
52,5	13,600	3,250	0,650	0,095			0,095
55,0	14,000	4,240	0,730				
57,5	14,400			0,060			0,060
60,0	14,800	4,690	0,980	0,056			0,056
62,5	15,553	4,570	0,880	0,057			0,057
65,0	16,307	4,470	0,910	0,100			0,100
67,5	17,060	4,410	0,860	0,039			0,039
70,0	17,813	4,370	0,900	0,065			0,065
72,5	18,567	3,630	1,030	0,068			0,068
75,0	19,320	4,510	0,890				
77,5	20,073			0,078			0,078
80,0	20,827	4,570	0,750				
85,0	22,333	4,420	0,700				
87,5	23,087	4,340	0,720	0,103			0,103
90,0	23,840	4,540	0,920				
92,5	24,593	4,130	1,040	0,055			0,055
95,0	25,347	4,430	0,900				
97,5	26,100	4,130	1,100				
102,5	26,833			0,084			0,084
105,0	27,200	4,110	0,630				
107,5	27,567	4,190	1,070	0,107			0,107
110,0	27,933	4,090	0,620				
112,5	28,300			0,084			0,084
115,0	28,667	4,230	1,010				
117,5	29,033	4,220	1,010				
120,0	29,400	3,980	0,870				
122,5	29,767	4,070	1,130	0,094			0,094
125,0	30,133	4,250	1,170				
127,5	30,500	3,950	0,970	0,089			0,089

Fortsetzung Tabelle A4

Tiefe [cm]	Alter $^{14}\text{C}$ -ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]			gemittelt*
				<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>U. peregrina</i>	<i>C. kullenbergi</i>	
130,0	30,867	4,230	1,030				
132,5	31,233	4,080	0,990	0,099			0,099
135,0	31,600	4,250	1,140				
137,5	31,967	4,060	1,100	0,034			0,034
140,0	32,333	4,180	1,140				
142,5	32,700	3,980	1,030				
145,0	33,067	4,080	1,150				
147,5	33,433	3,820	0,900	0,122			0,122
150,0	33,800	4,210	1,030				
152,5	34,167	4,020	1,010	0,129	0,080		0,105
155,0	34,533	4,160	0,880				
157,5	34,900	3,920	0,940	0,046	0,099		0,073
160,0	35,267	3,940	0,970				
162,5	35,633	3,900	0,910	0,111	0,130		0,121
165,0	36,000	3,820	0,620				
167,5	36,456	3,880	0,830				
170,0	36,912	3,340	0,480				
172,5	37,368	3,680	0,750	0,090			0,090
175,0	37,824	4,160	1,190				
177,5	38,280	4,020	1,080	0,118			0,118
180,0	38,736	4,050	1,110	0,085			0,085
182,5	39,192	4,020	0,960	0,089			0,089
185,0	39,648	4,120	1,190				
187,5	40,135	3,970	1,160	0,105	0,060		0,090
190,0	40,724	4,140	1,050				
192,5	41,313	3,840	1,190	0,089			0,089
195,0	41,902	3,840	1,110				
197,5	42,491	3,870	0,970	0,130			0,130
200,0	43,080	3,950	0,950	0,089	0,112		0,101
202,5	43,669	3,930	1,020	0,109			0,109
205,0	44,258	3,540	1,050				
207,5	44,847			0,121			0,121
210,0	45,436	3,900	1,050				

\* Mittelwert aus allen Messungen gebildet

Tabelle A5: Kern SO82-05, 59°11,28'N, 30°54,48'W

Tiefe [cm]	Alter <sup>14</sup> C-ka	δ <sup>18</sup> O [‰ PDB]	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	Cd/Ca cw [μmol/mol]			gemittelt
				<i>C. wuellerstorfi</i>	<i>C. kullenbergi</i>		
				<i>U. peregrina</i>	<i>B. strianguata mexicana</i>		
0,0	4,500				0,134*	0,132	0,132
2,0	4,745	1,560	3,910				
5,0	5,113				0,098	0,057	0,078
8,0	5,481	1,400	3,740				
11,0	5,849	1,080	2,440		0,151	0,098	0,125
27,5	7,873				0,097	0,042	0,070
33,0	8,548				0,108	0,504*	0,108
37,5	9,100	1,150	2,370				
42,5	9,470	1,080	3,210				
45,0	9,654	0,950	2,890				
47,5	9,839	1,050	3,510				
52,5	10,209	0,800	2,850				
55,0	10,393	0,860	2,830	0,072	0,186*	0,121*	0,072
57,5	10,756	0,910	2,850				
60,0	11,126					0,019	0,019
62,5	11,496	0,930	2,920				
65,0	11,865	1,260	3,310			0,044	0,044
67,5	12,235	0,920	3,010				
70,0	12,604			0,042		0,051	0,047
71,0	12,752	0,930	3,440				
75,0	13,115	0,850	3,380				
77,5	13,138	0,740	3,220				
80,0	13,161			0,089		0,117*	0,089
83,0	13,189	0,680	3,140				
85,0	13,322			0,062		0,040	0,051
90,0	14,061			0,075		0,047	0,061
91,0	14,209	0,780	3,520				
92,5	14,430	0,680	3,280				
95,0	14,800	1,600	4,400				
97,5	15,105	1,690	4,460				
100,0	15,411	1,760	4,380				
101,0	15,533	1,740	4,450				
105,0	16,022	1,690	4,450				
107,5	16,327	1,740	4,420				
110,0	16,632				0,529*		
115,0	17,243	1,720	4,320		0,071		0,071
117,5	17,549	1,830	4,490	0,221*	0,066		0,066
125,0	18,465	1,760	4,400		0,537*		
130,0	19,076	1,740	4,380				
135,0	19,687	1,750	4,240		0,016		0,016
150,0	21,519	1,120	3,430				
152,5	21,824	1,140	3,820				
155,0	22,130	1,280	3,920	0,033			0,033
157,5	22,435	1,280	3,790				
160,0	22,741	1,410	3,840				
161,0	22,863	1,260	3,900				
162,5	23,046	1,280	3,770				
165,0	23,351	1,470	4,050	0,045			0,045
167,5	23,657	1,400	4,110				
170,0	23,962	1,670	4,210				
171,0	24,084	1,740	4,390				
175,0	24,573			1,141*			
180,0	25,184	1,540	3,750				

Fortsetzung Tabelle A5

Tiefe [cm]	Alter <sup>14</sup> C-ka	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]	Cd/Ca cw [μmol/mol]		
				<i>C. wuellerstorfi</i> <i>U. peregrina</i>	<i>C. kullenbergi</i> <i>B. strianguolata mexicana</i>	gemittelt
181,0	25,306	1,440	4,140			
183,7	25,636	1,240	3,690			
185,0	25,795	1,320	3,770	0,088		0,088
187,5	26,100	1,300	3,520			
190,0	26,277	1,350	3,640			
191,0	26,348	1,150	3,740			
192,5	26,454	1,360	3,710			
195,0	26,632	1,200	3,680	0,043		0,043

\* Werte nicht in die Mittelwertbildung mit eingegangen

## Sedinemtoberflächenproben

Tabelle A6: Positionen und Wassertiefen von Sedimentoberflächenproben

Station	Wassertiefe	geographische Position	
PO200 10-1-1 GKG	246 m	37°19,5' N	9°06,7' W
SO83 10GKG	498 m	37°48,9' N	9°15,7' W
SO75 13KG	636 m	37°33,3' N	9°16,4' W
PO200 10-3-1 GKG	819 m	37°19,5' N	9°18,6' W
PO200 10-6-1 GKG	1103 m	37°49,4' N	9°30,5' W
SO75 25KG	1300 m	37°51,2' N	9°32,7' W
SO75 30KG	1699 m	37°27,9' N	9°36,0' W
SO83 7GKG	2020 m	37°50,4' N	9°42,7' W
SO83 4GKG	2310 m	38°11,0' N	9°35,2' W
SO83 1GKG	2985 m	38°08,5' N	9°40,3' W
D35/94 Dredge	82 m	48°47,6' N	4°09,3' W
D37/94 Dredge	83 m	48°48,9' N	4°10,2' W
D71/95 Dredge	100 m	48°41,5' N	4°49,2' W
D74/95 Dredge	112 m	48°35,0' N	5°33,0' W
D77/95 Dredge	114 m	48°32,5' N	5°50,5' W
D78/95 Dredge	119 m	48°31,0' N	5°57,8' W
PO201 10-755 GKG	207 m	47°56,6' N	7°37,9' W
PO201 10-754 GKG	398 m	47°54,2' N	7°39,9' W

Tabelle A7: Sedimentoberflächenproben am portugiesischen Kontinentalhang:

Kern	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]				$\delta^{13}\text{C}$ [‰ PDB]			
	<i>U. mediterranea</i>		<i>U. peregrina</i>	<i>C. pseudoungerianus</i>	<i>U. mediterranea</i>	<i>U. peregrina</i>	<i>C. pseudoungerianus</i>	
	<i>U. bifurcata</i>			<i>C. lobatulus</i>	<i>U. bifurcata</i>		<i>C. lobatulus</i>	
PO200 10-1-1	0,026	0,022		0,025	0,040	0,27	1,37	0,35
SO83 10	0,024			0,038	0,25		0,72	
SO75 13	0,016			0,007	0,60		1,04	
PO200 10-3-1	0,008			0,014	0,01		0,79	
PO200 10-6-1	0,009			0,010	- 0,01		0,60	
SO75 25	0,032	0,026				- 0,74		
SO75 30		0,031	0,025				1,01	
SO83 7		0,042	0,035			- 0,13	0,83	
SO83 4		0,037				- 0,57		
SO83 1		0,048				- 0,49		

Tabelle A8: Sedimentoberflächenproben im Kanal

Station	Tiefe [m]	Cd/Ca [ $\mu\text{mol/mol}$ ]
		<i>C. lobatulus</i>
D35/94	82	0,143
D37/94	83	0,061
D71/95	100	0,063
D74/95	112	0,056
D77/95	114	0,072
D78/95	119	0,063
PO201 10-755	207	0,063
PO201 10-754	398	0,057



**Tabelle A9: Meßwerte des 'Foraminiferenstandards M16017**

Wert Nr.	Cd/Ca [µmol/mol]	Wert Nr.	Cd/Ca [µmol/mol]	Wert Nr.	Cd/Ca [µmol/mol]	Wert Nr.	Cd/Ca [µmol/mol]	Wert Nr.	Ausreißer *
1	0,049	22	0,042	43	0,043	64	0,053	1a	1,382
2	0,048	23	0,034	44	0,032	65	0,056	2a	0,103
3	0,034	24	0,039	45	0,083	66	0,057	3a	10,41
4	0,027	25	0,033	46	0,059	67	0,055	4a	0,978
5	0,053	26	0,033	47	0,047	68	0,086	5a	0,509
6	0,053	27	0,036	48	0,047	69	0,046	6a	0,118
7	0,075	28	0,048	49	0,072	70	0,055	7a	0,130
8	0,043	29	0,041	50	0,046	71	0,062	8a	0,130
9	0,036	30	0,039	51	0,040	72	0,053	9a	0,115
10	0,073	31	0,049	52	0,052	73	0,050	10a	0,105
11	0,051	32	0,069	53	0,091	74	0,051	11a	0,104
12	0,049	33	0,041	54	0,040	75	0,063	12a	Ca = 0
13	0,074	34	0,064	55	0,059	76	0,040	13a	0,007
14	0,058	35	0,061	56	0,057	77	0,097	14a	1,269
15	0,048	36	0,058	57	0,057	78	0,057	15a	Ca = 0
16	0,062	37	0,069	58	0,059	79	0,023	16a	Ca = 0
17	0,053	38	0,087	59	0,071	80	0,084	17a	Cd = 0
18	0,070	39	0,055	60	0,056	81	0,061		
19	0,060	40	0,078	61	0,045	82	0,070		
20	0,052	41	0,036	62	0,056	83	0,077		
21	0,053	42	0,038	63	0,070				

\* Meßwerte, die nicht zur Berechnung einer Standardabweichung herangezogen wurden, dies sind Werte mit  $\text{Cd/Ca} \geq 0,100 \text{ µmol/mol}$  und Werte mit  $\text{Cd/Ca} \leq 0,010 \text{ µmol/mol}$ , bzw. Cd oder Ca = 0

Tabelle A10: Wasserprobendaten M39/1

## 10a geographische Position der Wasserstationen

Station	Wassertiefe	geographische Lage	
M39015-2	968 m	36°14,24' N	07°43,83' W
M39021-2	900 m	36°36,47' N	08°14,28' W
M39035-2	1083 m	37°49,36' N	09°30,23' W
M39065-2	3378 m	40°34,77' N	10°20,96' W
M39065-1	3378 m	40°34,77' N	10°20,96' W

## 10b Phosphat- und Spurenmetallgehalte

Position	Wasser- tiefe [m]	Phosphat [μmol/kg]	Cd [ng/kg]		Cu [ng/kg]		Fe [ng/kg]	Zn [ng/kg]		Ca [mg/l]	
Gerät			f	uf	f	uf	uf	f	uf	f	uf
M39015	938	0,799		11,5			1468		244	4,38	
GoFlo	792	0,846		16,2			869		256	4,34	
	702	0,775		18,0			949		591	4,35	
	622	0,941		21,4			545		494	4,31	
	374	0,704		15,1			433		531	4,36	
M39021	875	0,478	9,6	12,4			1650		138	4,43	4,49
GoFlo	860	0,572	12,5±1,6	10,6±0,8	203	82		1206	236	4,48	4,44
M39035	1059	0,862	25±1,3	18,9±0,9	148		1261±72	838	275±9	4,43	4,45
GoFlo	923	0,795	226,4	19,7			99		480	4,43	4,41
	675	0,682	19,6	13,8			772		132	4,40	4,41
	630	0,795	14,9	16,8±1,2			293±37		304±15	4,35	4,38
	601	0,840	21,8	13,6			688		147	4,33	4,37
	352	0,682	23,9±0,5	12,7±0,7	186	86		1225	230	4,33	4,37
M39065	3330	1,499	28,6	23,3			691		154	4,29	4,31
GoFlo	3120	1,476	29,3	26,5			261		126	4,32	4,32
	2600	1,39	27,3	24,7			209		117	4,32	4,30
	1800	1,205	21,6	19,5			100		117	4,32	4,33
	800	0,867	14,7	12,9			161		120	4,43	4,46
	400	0,844	20,3±0,7	16,7±1,4	127	100		772	215	4,37	4,39
M39065	3378	1,470		25,8							4,29
CTD	3148	1,447		32,0					754		4,35
	3000	1,425		21,5					611		4,31

\* 'f' für filtrierte Proben, 'uf' für unfiltrierte, Einfach- bzw. Doppelbestimmungen durchgeführt

## 10c Phosphat- und Kohlenstoffisotopenwerte\*

M39001			M39021			M39035		
Wasser- tiefe [m]	Phosphat [μmol/kg]	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	Wasser- tiefe [m]	Phosphat [μmol/kg]	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]	Wasser- tiefe [m]	Phosphat [μmol/kg]	δ <sup>13</sup> C [‰ PDB]
1165	0,882	0,921	901	0,501	0,885	1094	0,843	0,831
1127	0,871	0,883	858	0,596	0,870	1006	0,867	0,895
988	1,046	0,836	821	0,619	0,894	929	0,843	0,820
946	1,057	0,864	664	0,690	0,897	857	0,770	0,870
921	1,122	0,833	497	0,738	0,861	679	0,697	0,863
845	1,068	0,819	392	0,643	0,882	633	0,818	0,850
797	1,133	0,806	102	0,123	1,234	604	0,697	0,853
677	1,057	0,833				354	0,673	0,826
576	0,937	0,771				202	0,504	0,913
345	0,664	0,832				52	0,044	0,970
10	0,009	1,402				11	0,019	1,421

\* Isotopendeaten gemessen von Dr. H. Erlenkeuser, Leibniz Labor für Isotopen- und Altersforschung, Universität Kiel

### Empirischer Verteilungskoeffizient, Cadmium/Phosphat-Korrelation

empirischer Verteilungskoeffizient  $D_d = \left( \frac{(Cd/Ca)_{\text{foram}}}{(Cd/Ca)_{\text{wasser}}} \right)$

Errechnen der  $Cd_w$ -Werte aus Cd/Ca-Verhältnissen:  $Cd_w = \frac{\left( (Cd/Ca)_{\text{foram}} \cdot 0,01 \right)}{D_d}$

### Cd/P-Korrelation

('l' für geringes Nährstoffinventar:  $P_l < 1,3 \mu\text{mol/kg}$ ,  
'h' für hohes Nährstoffinventar:  $P_h > 1,3 \mu\text{mol/kg}$ )

$Cd_w$  gemessen  $P_l = Cd_w / 0,21$

$$P_h = (Cd_w - 0,025) / 0,4$$

P gemessen  $Cd_w = 0,21 P_l$   
 $Cd_w = 0,4 P_h - 0,025$

Cd/Ca gemessen  $Cd_w = \frac{\left( (Cd/Ca)_{\text{foram}} \cdot 0,01 \right)}{D_d}$

$$P_l = Cd_w / 0,21 \text{ oder } P_h = (Cd_w - 0,025) / 0,4$$

### Errechnen des Verteilungskoeffizienten $D_d$ :

Cd/Ca und  $Cd_w$  gemessen  $D_d = \left( \frac{(Cd/Ca)_{\text{foram}}}{(Cd/Ca)_{\text{wasser}}} \right) = \left( \frac{(Cd/Ca)_{\text{foram}}}{(Cd_w / 0,01)} \right) = \left( \frac{(Cd/Ca)_{\text{foram}} \cdot 0,01}{Cd_w} \right)$

Cd/Ca und P gemessen  $D_d = \left( \frac{(Cd/Ca)_{\text{foram}} \cdot 0,01}{0,21 \cdot P_l} \right)$

$$D_d = \left( \frac{(Cd/Ca)_{\text{foram}} \cdot 0,01}{(0,4 \cdot P_h - 0,025)} \right)$$

### thermodynamischer Verteilungskoeffizient: (Boyle, 1988b)

im thermodynamischen Gleichgewicht folgt aus  $\text{CaCO}_3 + \text{Cd}^{2+} = \text{CdCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$

$$\text{mit } (Cd/Ca)_{\text{CaCO}_3} = D_H \frac{\gamma_{Cd} f_{Cd} [Cd]}{\gamma_{Ca} f_{Ca} [Ca]},$$

$D_H$  Verteilungskoeffizient, Henrysches Gesetz  
 $\gamma_x$  Aktivitätskoeffizient  
 $f_x$  Anteil von x als freies (nicht komplexiertes) Ion in Lösung  
 (=0,01 für  $\text{Cd}^{2+}$  und 0,9 für  $\text{Ca}^{2+}$  im Meerwasser)  
 $D_H$  relative freie Energie zwischen Ionen in Lösung und im Kristallgitter  
 => Annahme einer idealen Lösung, Berechnung des Verteilungskoeffizienten  
 von Cd in  $\text{CaCO}_3$  relativ zum Meerwasser über das Löslichkeitsprodukt:

$$D_H = D_{ideal} = \frac{K_{sp}(\text{CdCO}_3)}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}, \quad K_{sp}(\text{CdCO}_3) \approx 10^{-8,47}, \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) \approx 10^{-11,3}$$

Konzentrationsverteilungskoeffizient für eine ideale feste Lösung von Cd in  $\text{CaCO}_3$  relativ

$$\text{zum Meerwasser} \quad D = f_x \cdot D_H = f_x \cdot \frac{K_{sp}(\text{CdCO}_3)}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} \quad \Rightarrow D = 0,01 \cdot 676 = 6,76$$

$$\text{gemessenes Gleichgewichts-} D_H = 1510 \quad \Rightarrow D = 0,01 \cdot D_H \approx 15$$

### empirisch gefundene Tiefenabhängigkeit von D (Boyle, 1992)

Die jeweilige Wassertiefe, in der ein Individuum lebt, macht sich bemerkbar über den Druck, dem es ausgesetzt ist, und der bei thermodynamischen Vorgängen eine Rolle spielt. Daher ist die offensichtliche Tiefenabhängigkeit von D wahrscheinlich ein Ausdruck seiner Druckabhängigkeit.

### empirischer Verteilungskoeffizienten $D_d$ für verschiedene Wassertiefen (Boyle, 1992)

Proben bis 1150 m Wassertiefe Mittelwert aus allen Proben:  $D_d = 1,43$   
 ohne tropischen Ostpazifik:  $D_d = 1,28$

Proben ab 3000 m Wassertiefe Mittelwert aus allen Proben:  $D_d = 2,83$   
 ohne Kern MW88-4:  $D_d = 2,91$

### Proben zwischen 1150 m und 3000 m Wassertiefe

lineare Interpolation zwischen  $D_d = 1,3$  ( $x = 1150$  m) und  $D_d = 2,9$  ( $x = 3000$  m):  
 $y = mx + b \Rightarrow y = 0$  für  $x = 1150$  m &  $y = 1,6$  für  $x = 3000$  m  
 liefert  $m = 1,6/1850$  und  $b = -1150 \cdot 1,6/1850$   
 $D_d = 1,3 + (\text{Tiefe} - 1150)(1,6/1850)$

**Berechnung der Standardabweichung**

Anzahl Meßwerte	$n = \sum n_i,$
Mittelwert	$\mu = \sum x_i / n,$
Summe der Fehlerquadrate	$C = \sum (x_i - \mu)^2$
Standardabweichung	$\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \mu)^2 / (n - 1)}$
relative Standardabweichung	$\sigma_r = \sigma / \mu$
Standardabweichung, verringert durch jeweils 3 Parallelmessungen	$\sigma_\mu = \sigma / \sqrt{3}$
daraus relative Standardabweichung	$\sigma_{\mu r} = \sigma_\mu / \sqrt{3}$

**Standardabweichung der Proben aus M16017**

Summe der gemessenen Proben		ca. 100
davon in die Berechnung eingegangen:	$n =$	83
Mittelwert:	$\mu =$	0.0548
Summe der Fehlerquadrate:	$C =$	0.01909
Standardabweichung:	$\sigma =$	0.01526
relative Standardabweichung:	$\sigma_r =$	0.2784
Parallelmessungen, Standardabweichung:	$\sigma_\mu =$	0.00881
dafür relative Standardabweichung:	$\sigma_{\mu r} =$	0.1607

## ABKÜRZUNGEN

AABW	Antarctic Bottom Water
AAIW	Antarctic Intermediate Water
GNAIW	Glacial North Atlantic Deep Water
IRD	Ice rafted debris
LGM	Letztes Glaziales Maximum
LSW	Labradorseewasser
MOW	Mediterranian Overflow Water
NADW	North Atlantic Deep Water
UNADW	Upper North Atlantic Deep Water
LNADW	Lower North Atlantic Deep Water
AAS	Atomabsorptionsspektrophotometer
APDC	Ammonium-pyrrolidindithiocarbamat
DDDC	Diethylammonium-diethyldithiocarbamat
FAAS	Flammen-AAS
FEP	Tetrafluorethylenperfluorpropylen
Freon	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethan
GFAAS	Graphitofen-AAS
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma Optisches Emissionsspektrometer
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
Teflon	Tetrafluorethylen
Gla	Glazial
Hol	Holozän
H1, H2, H3, H4	'Heinrich'-Lage 1, 2, 3, 4

## CHEMIKALIEN, REINHEITSGRAD

APDC	p.a.	
DDDC	p.a.	
Freon	p.a.	destilliert
Ammoniak	suprapur	
Ammoniumhydrazinhydrat	p.a.	
Perhydrol	suprapur	
Salpetersäure	p.a.	destilliert
Salzsäure	p.a.	destilliert
Methanol	p.a.	destilliert
NAOH	p.a.	